

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Organická chemie



Mgr. Štěpánka Janková

Syntéza a využití Dewarových benzenů

Synthesis and Application of Dewar Benzenes

Disertační práce

Školitel: Prof. RNDr. Martin Kotorá, CSc.

Praha, 2011

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze,

Podpis

Poděkování

Mé poděkování patří Prof. RNDr. Martinovi Kotorovi CSc. za cenné rady a trpělivost při vedení mé disertační práce.

Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Martinu Dračínskému, PhD a RNDr. Simoně Hybelbauerové za výraznou pomoc při provádění NMR studií, RNDr. Stanislavovi Hilgardovi, CSc. za měření infračervených spekter a RNDr. Ivaně Císařové za měření rentgenových struktur.

Neméně díky si také zaslouží mí kolegové z laboratoří č.142 a č.18 a z celé naší katedry, hlavně pak Honza a David za cenné praktické rady a přípravy některých výchozích látek. Za podporu při mých studiích patří velký dík mým rodičům, rodině a přátelům.

Obsah

| | | |
|---------|--|----|
| 1. | Úvod | 8 |
| 2. | Přehled literatury | 9 |
| 2.1 | Dewarovy benzeny | 9 |
| 2.2 | Příprava Dewarových benzenů | 9 |
| 2.2.1 | Příprava Dewarových benzenů přesmyky odpovídajících aromatických sloučenin | 10 |
| 2.2.2 | Syntéza Dewarových benzenů cykloadičními reakcemi | 10 |
| 2.3 | Reaktivita Dewarových benzenů | 13 |
| 2.3.1 | Reakce na dvojných vazbách bicycklického systému Dewarových benzenů | 14 |
| 2.3.2 | Přesmyky Dewarových benzenů na odpovídající benzeny | 18 |
| 2.3.2.1 | Přesmyky Dewarových benzenů na benzeny za termických podmínek | 18 |
| 2.3.2.2 | Přesmyky Dewarových benzenů za fotochemických podmínek | 20 |
| 2.3.2.3 | Přesmyk Dewarových benzenů v přítomnosti komplexů přechodných kovů | 22 |
| 2.4 | Využití Dewarových benzenů v syntéze | 23 |
| 2.4.1 | Příprava stericky bráněných makrocyclů | 23 |
| 2.4.2 | Dewarův benzen jako chránící skupina v supramolekulární chemii | 27 |
| 2.4.3 | Polymery Dewarových benzenů a syntéza permethylovaných ladderanů | 29 |
| 3. | Cíl práce | 31 |
| 4. | Výsledky a diskuze | 32 |
| 4.1 | Studium termálního přesmyku <i>para</i> -substituovaných fenyl Dewarových benzenů | 32 |

| | | |
|---------|---|----|
| 4.1.1 | Příprava výchozích látek | 32 |
| 4.1.2 | Příprava <i>para</i> -substituovaných fenyl Dewarových benzenů | 33 |
| 4.1.3 | Studium přesmyku <i>para</i> -substituovaných fenyl Dewarových benzenů | 34 |
| 4.2 | Syntéza konjugátů Dewarových benzenů s ferroceny a jejich vlastnosti | 39 |
| 4.2.1 | Příprava výchozích látek | 40 |
| 4.2.2 | Příprava konjugátů Dewarových benzenů s ferrocenem a studium jejich vlastnosti | 44 |
| 4.3 | Syntéza lineárních polyfenylenů | 48 |
| 4.3.1 | Příprava výchozích látek | 48 |
| 4.3.2 | Příprava lineárních polyaromatických sloučenin pomocí Dewarových benzenů | 51 |
| 4.3.3 | Alternativní způsob syntézy substituovaných terfenylů a kvarterfenylů | 55 |
| 4.4 | Syntéza nesymetricky substituovaných fluorenonů, fluorenů a jejich komplexů | 56 |
| 4.4.1 | Přímá syntéza fluorenů | 57 |
| 4.4.2 | Syntéza fluorenonů intramolekulární Friedel-Craftsovou acylací bifenyلكarboxylových kyselin | 59 |
| 4.4.3 | Příprava nesymetricky substituovaných fluorenů redukcí fluorenonů | 61 |
| 4.4.4 | Pokusy o přípravu komplexů připravených fluorenonů a fluorenů | 62 |
| 4.4.4.1 | Komplexy fluorenonů | 63 |
| 4.4.4.2 | Komplexy fluorenů | 63 |
| 5. | Experimentální část | 65 |
| 6. | Závěr | 89 |
| 7. | Seznam literatury | 90 |
| 8. | Seznam použitých zkratk a symbolů | 94 |

| | | |
|-----|------------------------------|----|
| 9. | Přehled autorských publikací | 95 |
| 10. | Abstrakt | 96 |
| 11. | Abstract | 97 |

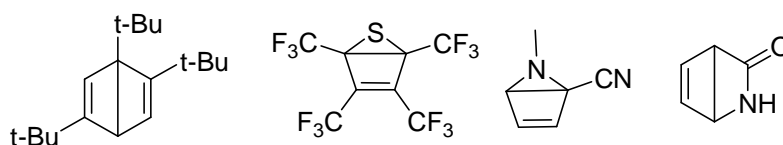
1. Úvod

Dewarovy benzeny a jejich deriváty jsou sloučeniny, které jsou zajímavé jak z hlediska jejich molekulární struktury, tak i z hlediska studia jejich reaktivity a hlavně pak mechanismu jejich přesmyků na benzeny. Studium jejich syntézy představuje zajímavý pohled na vliv substituce na stabilitu těchto látek, která je stále předmětem mnoha debat. Studium přesmyku připravených nových derivátů Dewarových benzenů je možné získat nové informace, které mohou vést ke konečnému potvrzení mechanismu této reakce, který ani po 30 letech studia stále není jasně určen. Dále je také možné studovat jejich možné využití v moderní organické syntéze, kde jsou stále ještě nepříliš často používanou skupinou látek, i když právě díky možnosti jejich poměrně snadného přesmyku na odpovídající benzeny jsou potenciálně vynikajícími výchozími látkami pro deriváty aromatických sloučenin.

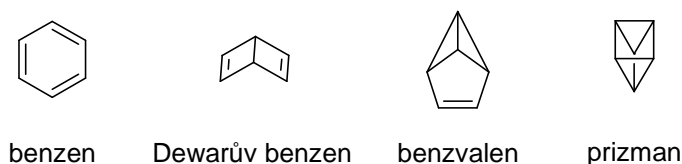
2. Přehled literatury

2.1 Dewarovy benzeny

Dewarovy benzeny patří do skupiny takzvaných Dewarových sloučenin (Obrázek 1), což jsou stericky pnuté bicycklické sloučeniny.¹ První návrh struktury Dewarova benzenu bicyklo[2.2.0]cyklohexa-2,5-dienu je připisován panu Dewarovi,² který ji navrhl jako variantu ke Kékulého preferované planární struktuře benzenu. Dewarův benzen je tak spolu s benzvalenem a prismanem neplanárním valenčním izomerem benzenu (Obrázek 2).^{3,4} Jak bylo zjištěno o sto let později, Dewarovy benzeny je možné připravit a jsou stabilní i za laboratorních podmínek, i když nesubstituovaný bicyklo[2.2.0]cyklohexa-2,5-dien má poločas života při laboratorní teplotě pouze 2 dny.⁵



Obrázek 1. Dewarovy sloučeniny



Obrázek 2. Struktury valenčních izomerů benzenů

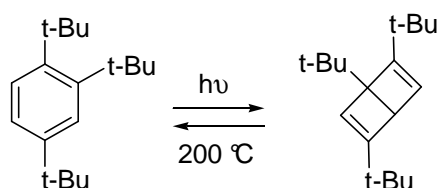
2.2 Příprava Dewarových benzenů

Metody syntézy derivátů Dewarových benzenů se dají rozdělit do 2 skupin. První zahrnuje intramolekulární přesmyky odpovídajících benzenů a druhá různé cykloadiční reakce nenasycených sloučenin.

2.2.1 Příprava Dewarových benzenů přesmyky odpovídajících aromatických sloučenin

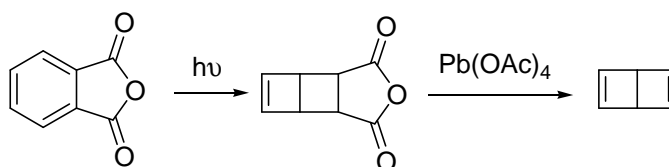
Poprvé byl Dewarův benzen připraven fotochemickým přesmykem 1,2,4-tri(*tert*-butyl)benzenu v diethyletheru na 1,2,5-tri(*tert*-butyl)bicyklo[2.2.0]cyklohexa-2,5-dien. Jeho syntézou byla potvrzena existence Dewarova benzenu téměř 100 let po jeho návrhu (Schéma 1).⁶ Získaný substituovaný Dewarův benzen bylo možné zahříváním na 200 °C během 15 minut přesmyknout zpět na substituovaný benzen ve vysokém výtěžku.

Schéma 1



Dalším příkladem syntézy Dewarova benzenu byl intramolekulární fotochemický přesmyk ftalanhydridu za vzniku bicyklického anhydridu. Následná oxidativní dekarboxylace octanem olovičitým vedla ke vzniku prvního nesubstituovaného Dewarova benzenu (Schéma 2).⁵

Schéma 2

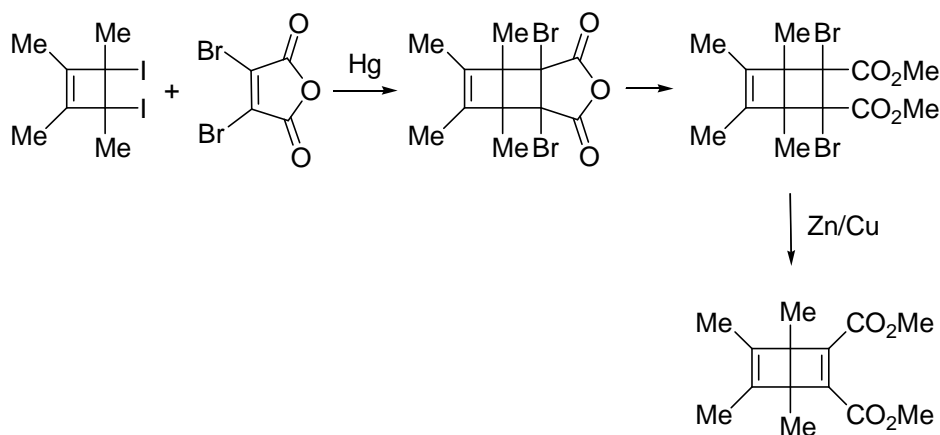


2.2.2 Syntéza Dewarových benzenů cykloadičními reakcemi

V literatuře jsou častěji uváděny syntézy Dewarových benzenů pomocí Diels-Alderovy reakce substitučních derivátů cyklobutadienu s alkyny. Jednu z prvních takovýchto syntéz publikovali Criegee a Zanker v roce 1964. Tato syntéza byla založena na vzniku cyklobutadienu z diiodcyklobutenu působením rtuti, který *in-situ* reagoval s 3,4-dibrommaleinanhydridem za vzniku tricyklické sloučeniny. Následně pak byla provedena

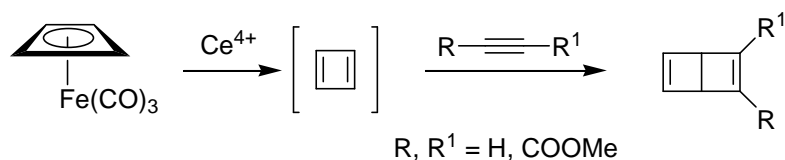
debromace v přítomnosti slitiny zinku a mědi za vzniku substituovaného Dewarova benzenu (Schéma 3).⁷

Schéma 3



Samotný cyklobutadien (včetně jeho substitučních derivátů) je za normálních laboratorních podmínek (20 °C) velmi nestabilní a proto se jej zatím nepodařilo izolovat. Jeho komplexy s přechodnými kovy jsou však poměrně stabilní a dají se tak použít jako výchozí látky pro syntézu Dewarových benzenů. Jako typický příklad může sloužit trikarbonylcyklobutadienželezo, které se snadno rozkládá oxidací ceričitými solemi a *in-situ* vznikající cyklobutadien je možné zachytit přítomnými substituovanými acetyleny Diels-Alderovou reakcí za vzniku substituovaných Dewarových benzenů (Schéma 4).⁸

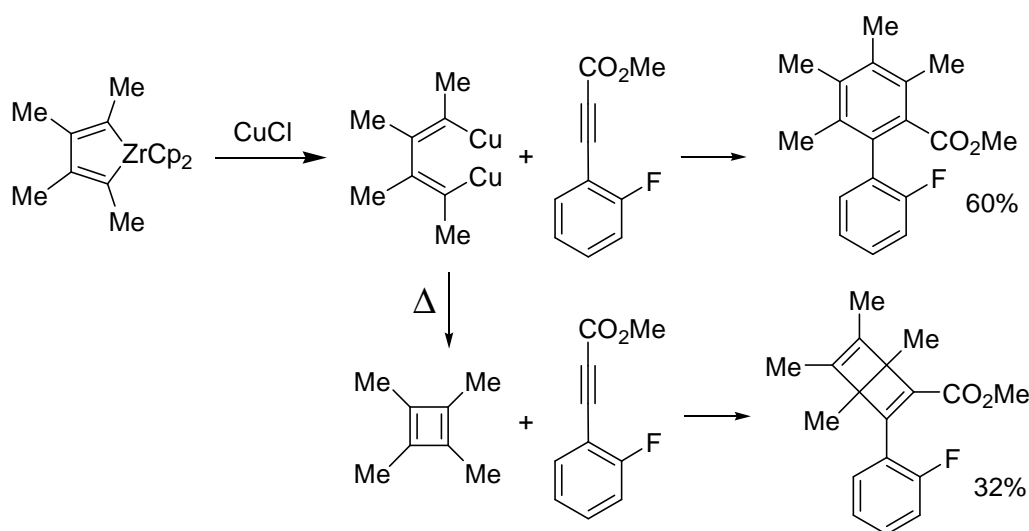
Schéma 4



Dalším možným způsobem jak *in-situ* připravit cyklobutadien je reakce substituovaných zirkonacyklopentadienů s chloridem měďným. Vznikal tak organodikuprát, který reagoval s přítomným arylpropynoátem za vzniku směsi substituovaného bifenylu a substituovaného

Dewarova benzenů v izolovaném výtěžku 60% a 32% (Schéma 5).^{9,10} V tomto případě byl za vznik Dewarova benzenů odpovědný termický rozklad organodikuprátu na substituovaný cyklobutadien a měď.

Schéma 5



Poslední metoda přípravy Dewarových benzenů je založená na reakci cyklobutadienových komplexů Lewisovy kyseliny s alkyny.^{11,12} Koster a spol. popsali, že Lewisovy kyseliny, např. chlorid hlinitý, reagují s alifatickými alkyny za vzniku reaktivních cyklobutadienových komplexů, které ochotně reagují s alkyny nesoucími elektronakceptorové skupiny za vzniku substituovaných Dewarových benzenů.¹¹ Typickým příkladem byla reakce suspenze chloridu hlinitého v dichlormethanu s 2 ekvivalenty but-2-ynu, která vedla ke vzniku cyklobutadienového komplexu chloridu hlinitého. Po následném přidání dimethylacetylendikarboxylátu do reakční směsi došlo ke vzniku příslušného Dewarova benzenů v izolovaném výtěžku 15% (Schéma 6). Struktura získaného komplexu byla stanovena rentgenostrukturní analýzou temně rudých krystalů získaných z reakční směsi (Obrázek 3).¹³ Z obrázku je zřejmé, že se nejedná o klasický komplex chloridu hlinitého s tetramethylcyklobutadienem, ale o stabilizovaný karbokation, který se nicméně při reakci s alkyny tak choval. Tohoto cyklobutadienového komplexu a jeho derivátů bylo také využito při syntéze substituovaných pyridinů.¹⁴ Předpokládá se, že po přidání 1 ekvivalentu nitrilu

nejdříve vznikál aza-Dewarův benzen, který byl za podmínek reakce termicky i fotochemicky nestabilní a přesmykl se okamžitě na odpovídající pyridin (Schéma 7).

Schéma 6

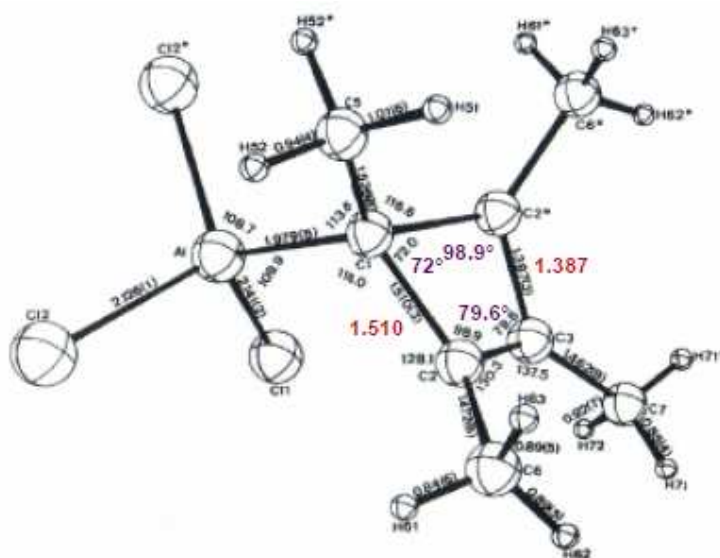
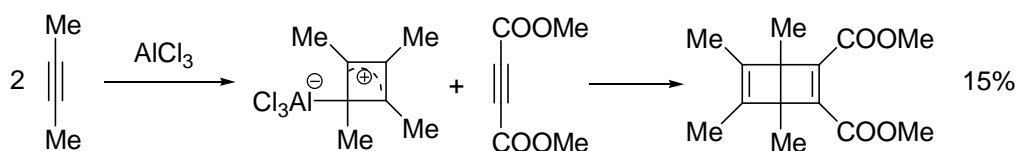
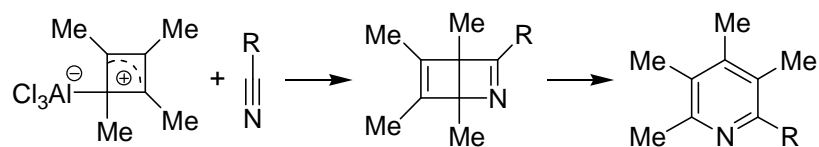


Fig. 1. The molecular structure of $[\text{C}(\text{CH}_3)_4]_2 \text{AlCl}_3$.

Obrázek 3. ORTEP diagram tetramethylcyklobutadienového komplexu chloridu hlinitého (přijato z literatury).¹³

Schéma 7



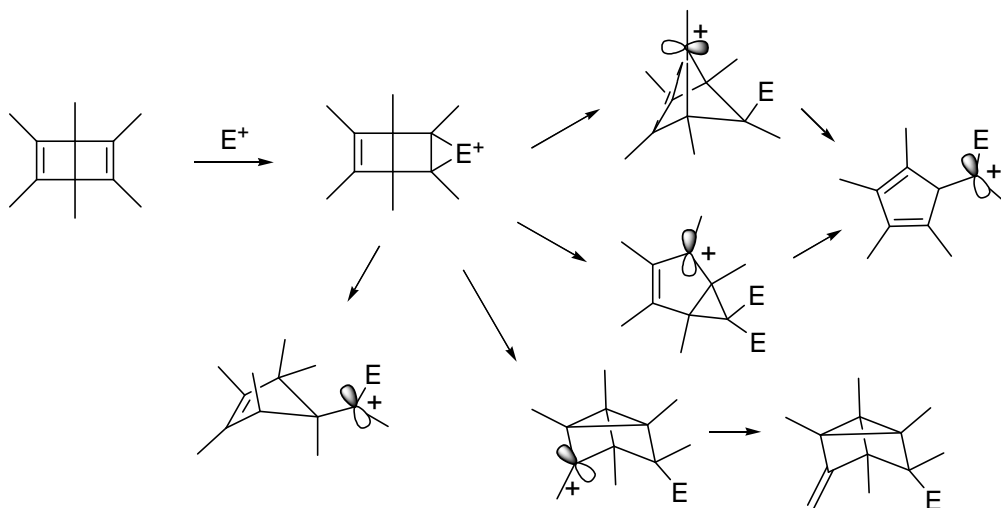
2.3 Reaktivita Dewarových benzenů

Reaktivita Dewarových benzenů začala být studována poté, co byla objevena možnost jak tyto látky snadno připravit.^{6,11,12,13} Všechny publikace věnované reaktivitě Dewarových benzenů se dají rozdělit do dvou tematických oblastí. Prvním tématem těchto studií bylo porovnávání reaktivity dvojných vazeb v Dewarových benzenech a alkenech, druhým pak studium jejich přesmyku na odpovídající benzeny za různých podmínek.

2.3.1 Reakce na dvojných vazbách bicycklického systému Dewarových benzenů

V minulosti byla reaktivita dvojných vazeb v bicycklických systémech Dewarových benzenů studována převážně ve srovnání s alkeny. Bylo zjištěno, že Dewarovy benzeny reagovaly s elektrofilny za vzniku nejen očekávaných produktů adice, ale také produktů intramolekulárních přesmyků, kdy vznikaly nové polycyklické sloučeniny (Schéma 8).¹⁵

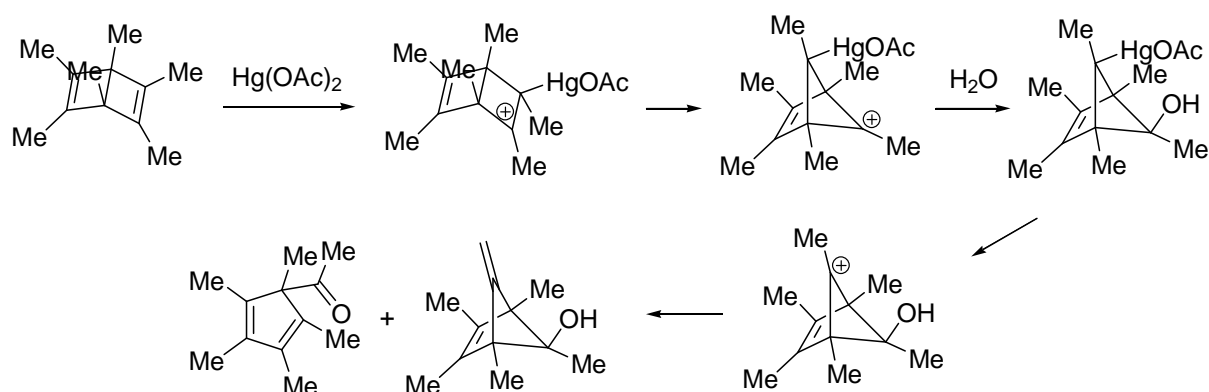
Schéma 8 (přijato z literatury¹⁵)



Oxymerkurace. Jedním z takových příkladů je elektrofilní adice octanu rtuťnatého k hexamethyl Dewarově benzenu (Schéma 9).¹⁶ Přidáním octanu rtuťnatého vznikla směs 1:1 1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyklopenta-2,4-dienyl)ethanonu a 1,2,3,4,5-pentamethyl-6-methylenbicyklo[2.1.1]hex-2-en-5-olu. Jako pravděpodobný mechanismus byl předpokládán *exo* elektrofilní atak octanem rtuťnatým za vzniku karbokationtu, který se přesmykoval na

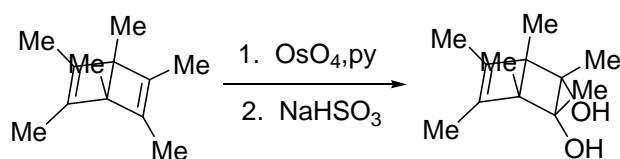
bicyklický karbokationt, ze kterého po přidání vody vznikl alkohol. Po odštěpení rtuťnaté soli v kyselém prostředí vznikal nový karbokation, který podlehl dalším reakcím za vzniku nových produktů..

Schéma 9



Dihydroxylace. Hexamethyl Dewarův benzen reagoval s oxidem osmičelým v pyridinu za vzniku osmiátu, který byl přidáním hydrogensířičitanu sodného rozložen za vzniku diolu (Schéma 10).¹⁷ Dihydroxylace probíhala *endo-cis* stereochemií a produkt *exo* elektrofilního ataku ani produkty přesmyku nebyly prokázány.

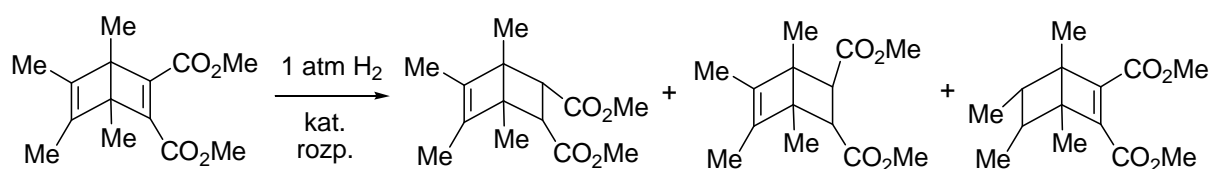
Schéma 10



Hydrogenace. Substituovaný Dewarův benzen 2,3-dikarboxymethyl-1,4,5,6-tetramethylbicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien byl zajímavou modelovou sloučeninou pro studium heterogenní a homogenní katalytické hydrogenace, protože obsahuje 2 různé dvojné vazby s rozdílnou elektronovou hustotou. Hydrogenace byly prováděny za laboratorní teploty při tlaku 1 atmosféry vodíku (Schéma 11).¹⁸ Volbou katalyzátoru bylo možné ovlivnit

chemoselektivitu hydrogenace, tj. na kterou dvojnou vazbu je vodík adován (Tabulka 1). V případě Raneyova niklu byla hydrogenována výhradně dvojná vazba nesoucí esterové skupiny za vzniku *endo*-hydrogenovaného produktu. Podobný výsledek byl pozorován i v případě hydrogenace na Pd/C. V případech heterogenních katalyzátorů na bázi Ru, Rh a Pt docházelo v různé míře k hydrogenacím obou dvojných vazeb a vzniku odpovídajících produktů v poměru ~ 2-1:1. Hydrogenace v přítomnosti osmiové černi probíhala z větší míry na elektronově bohatší dvojně vazbě 86%. Částečná *trans*-hydrogenace byla pozorována pouze za katalýzy chloridem platnato-cínatým v 16%.

Schéma 11



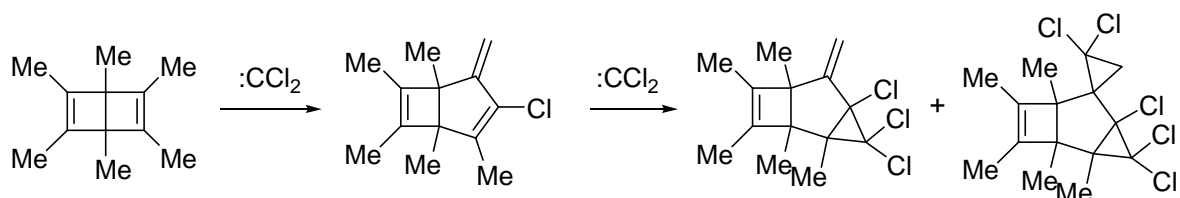
Tabulka 1

| katalyzátor | rozpouštědlo | | | |
|---------------|--------------------|-----|----|----|
| Raney - Ni | heptan | 100 | - | - |
| Pd (10% na C) | EtOAc | 90 | - | - |
| Ru (5% na C) | heptan/EtOH 1/1 | 66 | - | 34 |
| Rh (5% na C) | heptan | 50 | - | 50 |
| Pt (5% na C) | EtOAc | 44 | - | 56 |
| Osmiová čern | heptan | 14 | - | 86 |
| Pt(II)-Sn(II) | isopropanol | 84 | 16 | - |

Reakce s karbeny. Bylo ukázáno, že dvojně vazby Dewarových benzenů mohou reagovat i s karbeny. V tomto případě byla studována reakce hexamethyl Dewarova benzenu s dichlorkarbenem, který byl připraven reakcí chloroformu s hydroxidem sodným (Schéma 12).¹⁹ Reakce vedla v prvním kroku ke vzniku 3-chlor-2-methylidenbicyklo[3.2.0]hepta-3,6-dienu, který však v nadbytku dichlorkarbenu reagoval za vzniku nových adičních produktů. V případě poměru chloroform:reaktant 6:1 vznikl pouze produkt trojnásobné reakce

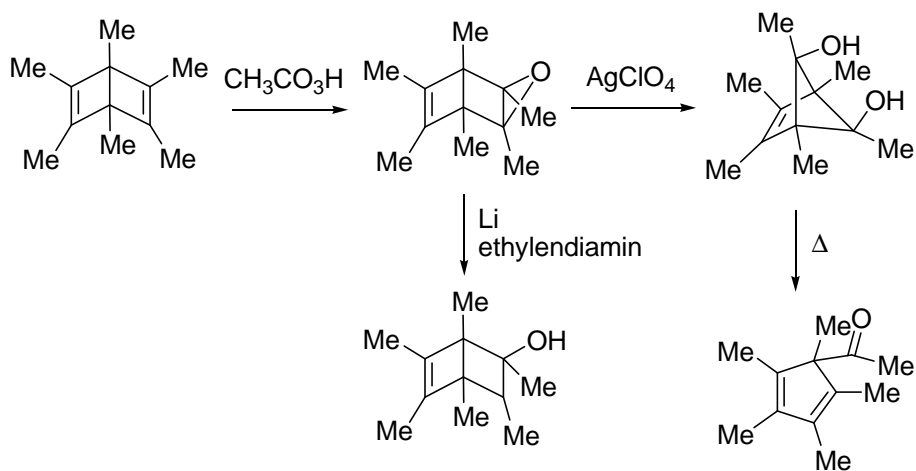
s dichlorkarbeny ve výtěžku 85%. Stereochemie vznikajících produktů dosud nebyla objasněna.

Schéma 12



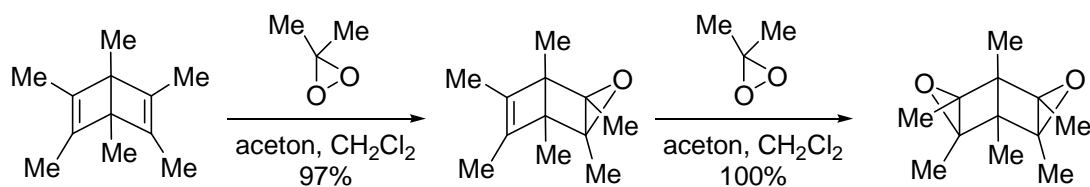
Epoxidace. Dewarovy benzeny je možné selektivně oxidovat za vzniku příslušných epoxidů. Typickým příkladem byla oxidace hexamethyl Dewarova benzenu kyselinou peroctovou za vzniku *exo*-epoxidu. Ten byl snadno hydrolyzován chloristanem stříbrným na diol, reakce probíhala s přesmykem za vzniku bicycklického produktu (Schéma 13).²⁰ Tento diol může být také získán kyselou hydrolýzou epoxidu. Jeho následným zahříváním došlo k přesmyku na 1-(1,2,3,4,5-pentamethylcyklopenta-2,4-dienyl)ethanon, který byl již dříve zmiňován ve Schématu 9.²¹ Redukcí výše uvedeného epoxidu lithiem v ethylendiaminu pak bylo možné získat monoalkohol.

Schéma 13



Další možnou metodou epoxidace byla reakce s dimethyldioxiranem (Schéma 14).²² Při použití jednoho ekvivalentu dimethyldioxiranu byl získán pouze tricyklický monoepoxid ve výtěžku 97%. Při použití nadbytku tohoto oxidačního činidla vznikal výhradně tetracyklický *syn*-bisepoxid, jehož struktura byla potvrzena pomocí NOE experimentu.

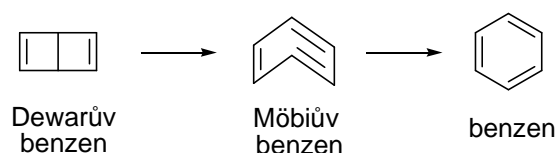
Schéma 14



2.3.2 Přesmyky Dewarových benzenů na odpovídající benzeny

Mechanismus přesmyku Dewarových benzenů na benzeny je z mechanistického hlediska zajímavým problémem, který však není přesně vyřešen ani po letech zkoumání. Přesmyk Dewarových benzenů na odpovídající benzeny byl prováděn termicky,^{4,5,23,24} fotochemicky^{4,5,24,25} i pomocí komplexů přechodných kovů.^{26,27,28} Dosud však nebyl proveden žádný experiment, který by potvrdil navrhovaný mechanismus průběhu tohoto procesu. S rozvojem teoretických výpočetních metod se objevilo několik studií, které se shodují na konotačním průběhu reakce, který je dle Woodward-Hoffmannových pravidel²⁹ povolen pro elektrocyklické otevírání kruhů.^{30,31,32} Předpokládá se, že tyto mechanismy probíhají přes Möbiův benzen (*cis,cis,trans*-cyklohexa-1,3,5-trien), který má tak vysokou energii, že pravděpodobně není možné ho zachytit či připravit (Schéma 15).

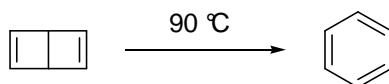
Schéma 15



2.3.2.1 Přesmyky Dewarových benzenů na benzeny za termických podmínek

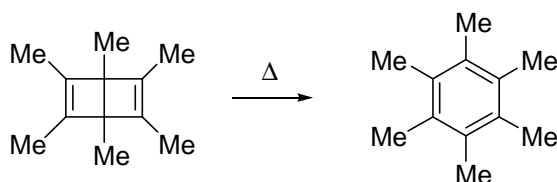
V minulosti byly provedeny studie přesmyků některých Dewarových benzenů. Nesubstituovaný Dewarův benzen podlehł kompletní konverzi na benzen v pyridinu při teplotě 90 °C během 30 minut (Schéma 16).⁵ Při laboratorní teplotě je poločas života této bicycké sloučeniny 2 dny.

Schéma 16



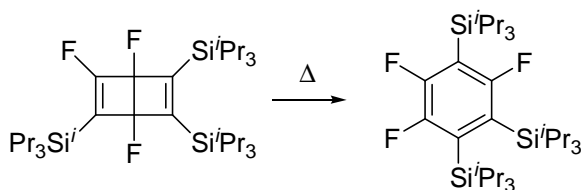
Hexamethyl Dewarův benzen podléhal přesmyku pomaleji za vzniku hexamethylbenzenu (Schéma 17).⁴ Poločas přesmyku při 120 °C je 105 hodin.

Schéma 17



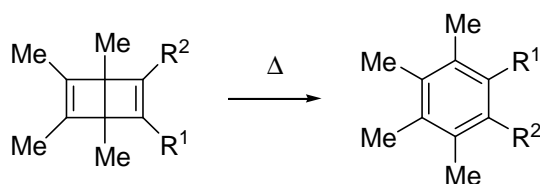
Dewarův benzen substituovaný atomy fluoru a silylovými skupinami se ukázal být poměrně stabilní a k jeho přesmyku docházelo s pozorovatelnou rychlostí až při vyšších teplotách. Při teplotě 220 °C přemýk proběhl během 45 minut a příslušný benzen byl izolován ve výtěžku 93% (Schéma 18).²³

Schéma 18



Rovněž byla studována termická stabilita řady podobně substituovaných Dewarových benzenů (Schéma 19).²⁴ Dewarovy benzeny byly zahřívány pod argonem při teplotách do 130 °C v nepolárních rozpouštědlech. Bylo zjištěno, že elektronakceptorní skupiny snižovaly stabilitu Dewarova benzenu, pokud sloučenina obsahovala 2 esterové skupiny, přesmykovala se rychleji než molekula s 1 esterovou skupinou. Stejně tak 2 amidové skupiny snižovaly rychlost přesmyku natolik, že při podmínkách experimentu k reakci nedocházelo. Publikované výsledky naznačují, že dibutylesterové skupiny zvyšují stabilitu Dewarova benzenu oproti dimethylesterovým skupinám. V případě použití polárnějšího rozpouštědla jako je propionitril byla rychlost přesmyku vyšší než v toluenu. Všechny Dewarovy benzeny s polárními substituenty, jako jsou estery a amidy, byly však méně termicky stabilní než hexamethyl Dewarův benzen (Tabulka 2).

Schéma 19



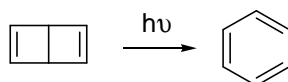
Tabulka 2

| R ¹ | R ² | poločas přesmyku při 20 °C (roky) |
|--------------------|--------------------|--------------------------------------|
| Me | Me | >1000 |
| Me | CO ₂ Et | 70 |
| CO ₂ Me | CO ₂ Me | 1.4 |
| CO ₂ Bu | CO ₂ Bu | 2.9 |
| CONPr ₂ | CONPr ₂ | >100 |
| CO ₂ Me | CONPr ₂ | 22 |

2.3.2.2 Přesmyky Dewarových benzenů za fotochemických podmínek

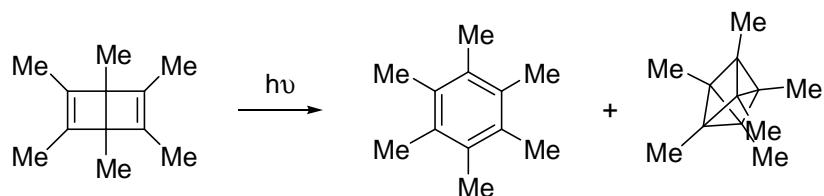
Nesubstituovaný Dewarův benzen může být fotochemicky přesmyknut na benzen (Schéma 20).³³

Schéma 20



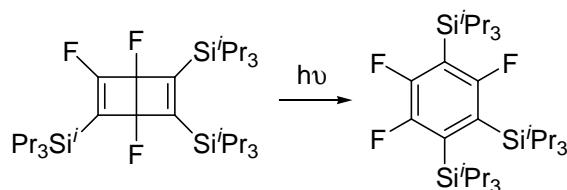
V případě hexamethyl Dewarova benzenu docházelo při fotochemickém přesmyku pod nízkotlakou UV lampou nejen ke vzniku hexamethylbenzenu ale také ke vzniku hexamethylprismanu přibližně v 25% (Schéma 21).⁴

Schéma 21



Dewarův benzen substituovaný atomy fluoru a silylovými skupinami byl fotochemicky přesmykován při 2 různých podmínkách (Schéma 22).²³ V prvním případě byl ozařován nízkotlakou rtuťovou lampou při vlnové délce nižší než 254 nm a po 8 hodinách při teplotě 40 °C byl výtěžek odpovídajícího benzenu kvantitativní. V druhém případě byla použita vysokotlaká rtuťová lampa, teplota -10 °C a při vlnové délce vyšší než 280 nm po 14 hodinách byl izolovaný výtěžek také 100%.

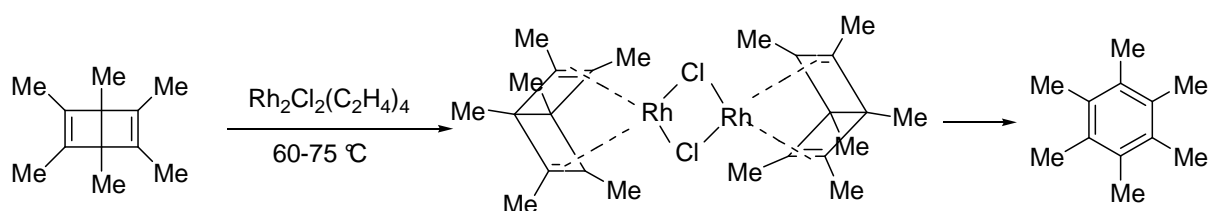
Schéma 22



2.3.2.3 Přesmyk Dewarových benzenů v přítomnosti komplexů přechodných kovů

V případě přesmyků katalyzovaných komplexy přechodných kovů byla použita řada různých sloučenin. Byly popsány přesmyky Dewarových benzenů v přítomnosti komplexů Pd(II)³⁴ a železa.³⁵ Volger a Hogeveen studovali rozdíly v přesmyku hexamethyl Dewarova benzenu v přítomnosti rhodného katalyzátoru a jeho termického přesmyku.^{26,27} V přítomnosti 5 mol% (μ -dichlortetraethen)dirhodiového komplexu docházelo ke vzniku nového dijaderného komplexu, kde byly dva Dewarovy benzeny komplexovány ke rhodiu (Schéma 23). Ten dále podléhal rozkladu za vzniku hexamethylbenzenu. Touto změnou se teplota nutná k přesmyku snížila na 60-75 °C oproti 100-140 °C nutných k této reakci bez komplexů. Aktivační energie přesmyku se také snížila ze 130 kJ/mol na 81 kJ/mol.

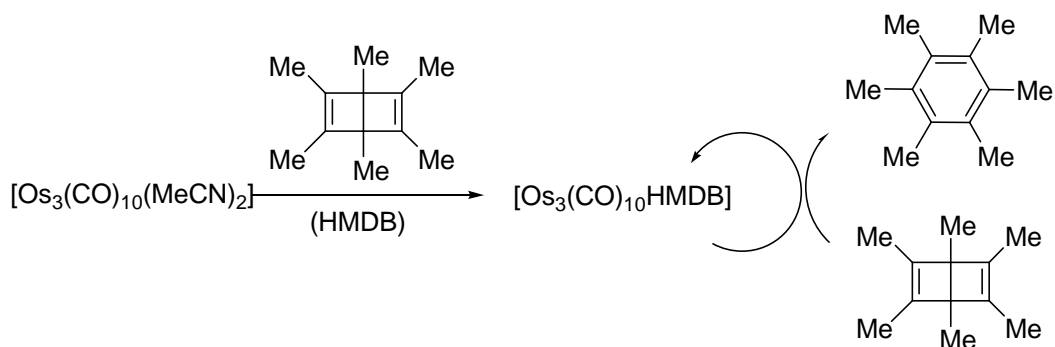
Schéma 23



Jako příklad přesmyku Dewarových benzenů v přítomnosti stechiometrického množství komplexu kovu lze použít triosmiumkarbonylový komplex. Hexamethyl Dewarov benzen reagoval v methylcyklohexanu s komplexem osmia (5%) za vzniku nové komplexní sloučeniny. Při zahřívání tohoto komplexu pod dusíkem v methylcyklohexanu docházelo k přesmyku komplexovaného hexamethyl Dewarova benzenu na hexamethylbenzen. Po 24

hodinách byla konverze Dewarova benzenu při 80 °C 15%, zatímco ve slepém pokusu byla pouze 2% (Schéma 24).²⁸

Schéma 24



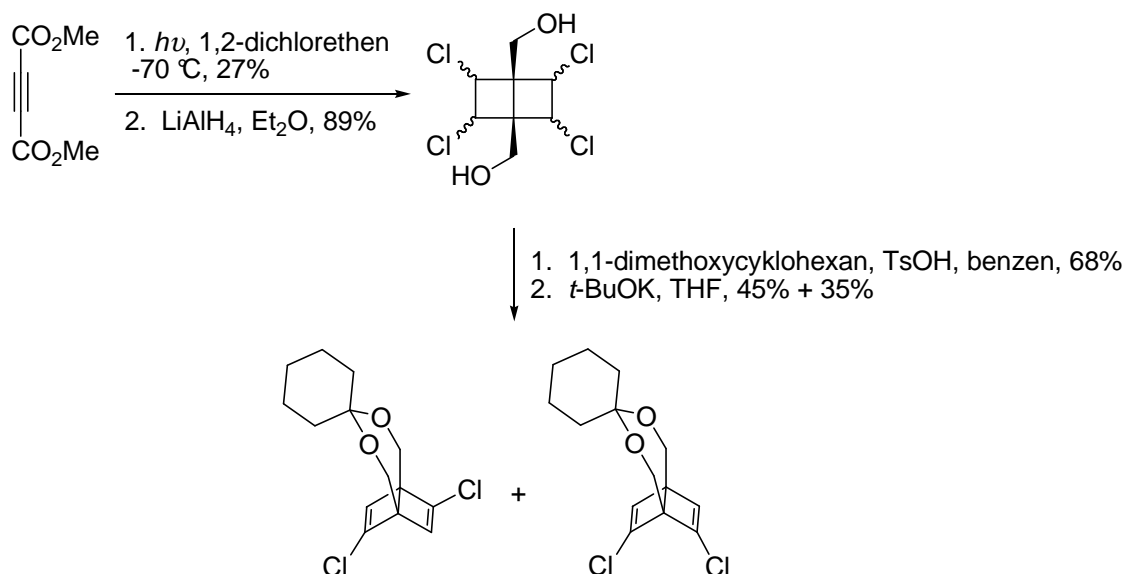
2.4 Využití Dewarových benzenů v syntéze

Dewarovy benzeny mají zajímavé chemické a fyzikální vlastnosti a spolu s jejich snadnou konverzí na odpovídající benzeny by tak měly být dobře využitelné v organické syntéze. Přesto až v posledních letech se objevilo několik zajímavých publikací, které využívaly právě snadné přípravy derivátů Dewarových benzenů a jejich následného přesmyku na odpovídající benzeny k syntéze nových sloučenin.

2.4.1 Příprava stericky bráněných makrocyclů

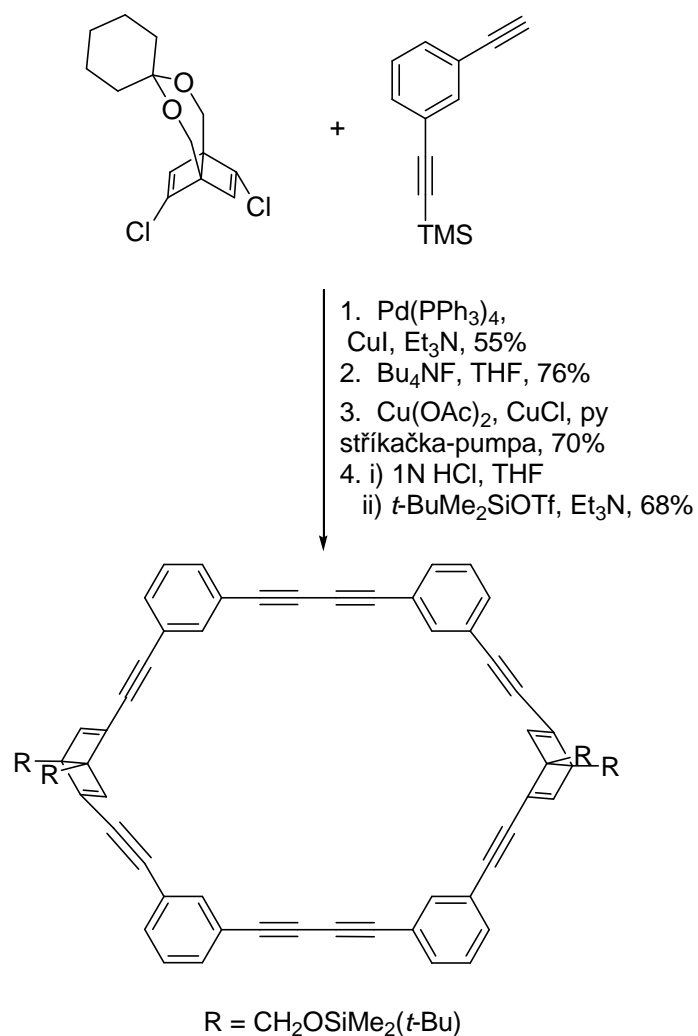
V roce 2000 Ohkita a spol. publikovali syntézu stericky bráněných makrocyclů.³⁶ Velmi důležitým intermediátem této syntézy byl právě Dewarův benzen. Ten byl připraven v několika krocích. Dimethyl-butyndioát nejprve reagoval s 1,2-dichlorethenem při ozařování vysokotlakou rtuťovou lampou za vzniku směsi 5 stereoizomerních bicyklických esterů v celkovém výtěžku 27%. Tato směs byla následně redukována tetrahydridohlinitanem lithným za vzniku směsi diolů ve výtěžku 89%. Tyto dioly pak byly ochráněny acetalovou skupinou ve výtěžku 68%. Působením *tert*-butoxidu draselného pak došlo ke dvojnásobné dehydrochloraci a vzniku směsi dvou snadno oddělitelných Dewarových benzenů,

Schéma 25



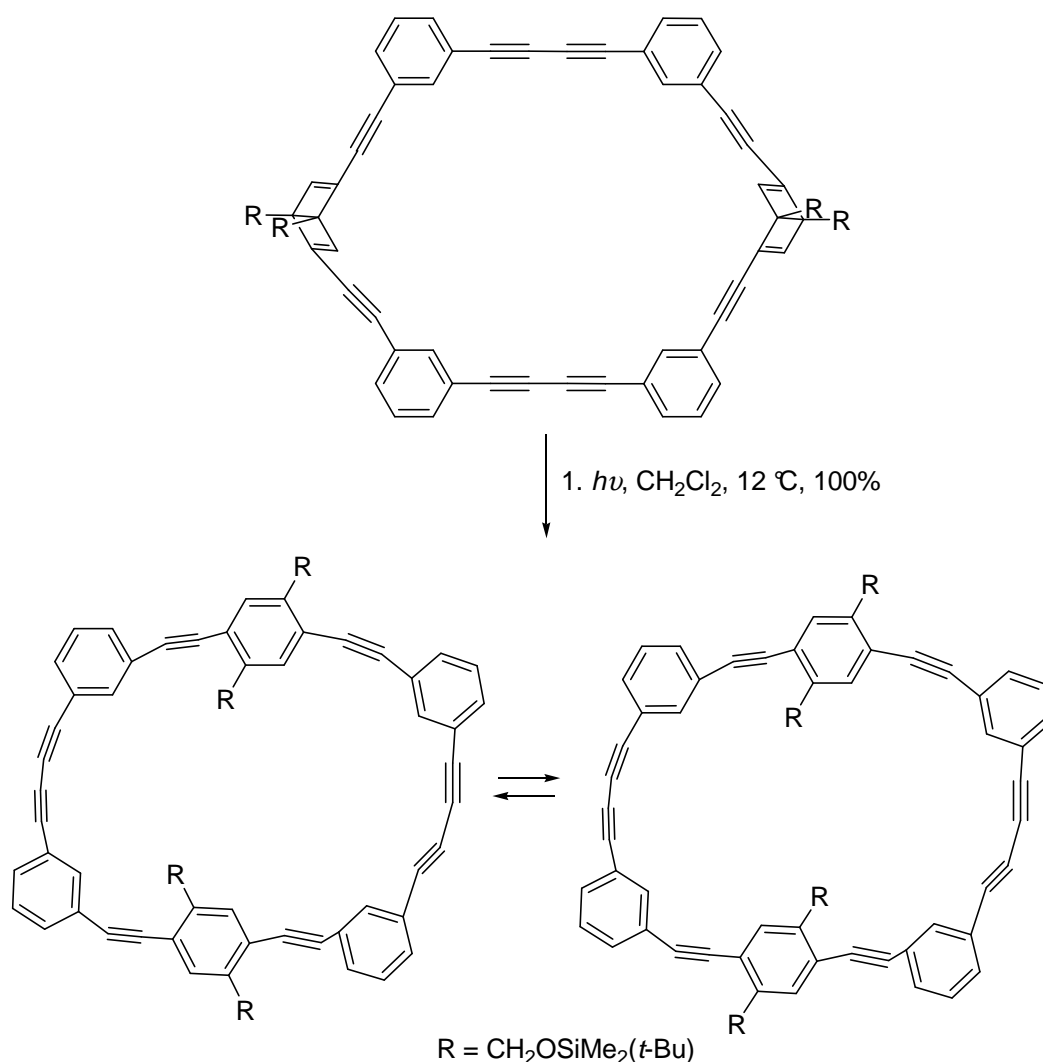
24

Schéma 26



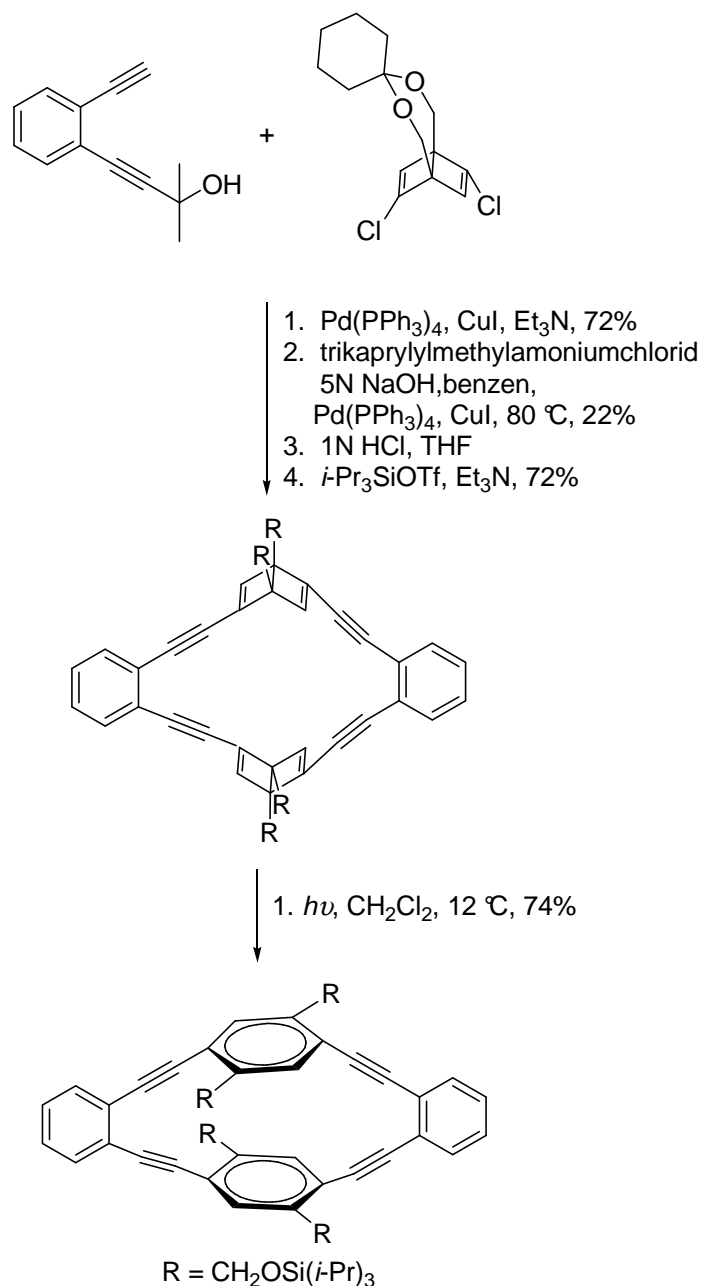
Po fotochemickém přesmyku pod ultrafialovou lampou při 12 °C a následném odchránění silylových skupin byl získán očekávaný makrocyklus (Schéma 27). Fotochemický přesmyk probíhal velmi čistě a makrocyklus, obsahující jeden Dewarův benzen a jeden *para*-disubstituovaný benzen nebyl v reakční směsi detekován. Výsledný produkt byl získán v podobě dvou rotametrů, které byly sledovatelné pomocí NMR.

Schéma 27



Získaný symetrický Dewarův benzen byl použit i při syntéze dalšího stericky pnutého nenasyceného paracyklofanu. Coupling katalyzovaný komplexem palladia symetricky substituovaného Dewarova benzenu s nesymetricky substituovaným diynem (2-(3-ethynylphenyl)ethynyl)trimethylsilanem poskytl intermediát. Za bazických podmínek došlo k rozložení terciárního propargylalkoholu na terminální alkyn, který za podmínek Sonogashirovy reakce dimerizoval za vzniku směsi 2 makrocyclů *meso* a *dl* obsahující dva Dewarovy benzeny v poměru 4:6. Následoval sled reakcí deprotektce alkoholů a následná protektce silylovými skupinami. Po rozdělení této směsi pomocí HPLC byly obě sloučeniny ozařovány vysokotlakou rtuťovou lampou při 12°C , *dl* stereoizomer poskytl v 74% produkt, zatímco *meso* derivát se za podmínek reakce rozkládal na neidentifikovatelný produkt (Schéma 28).

Schéma 28

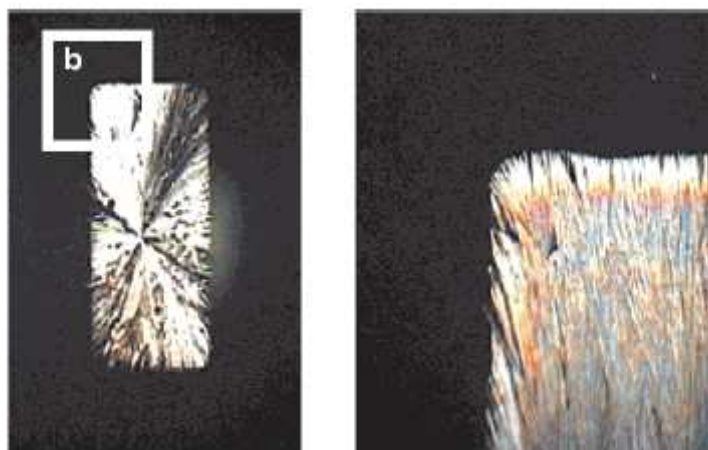
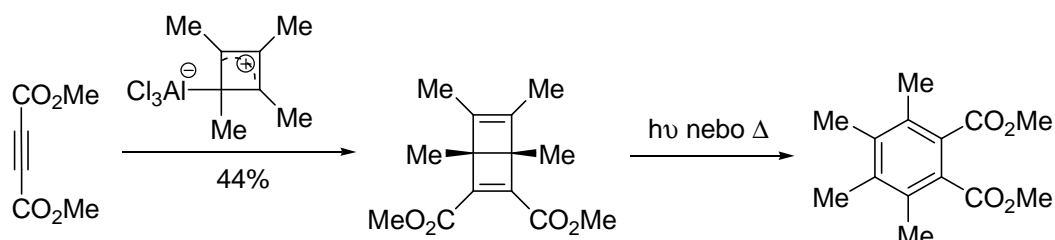


2.4.2 Dewarův benzen jako chránící skupina v supramolekulární chemii

Fotochemický přesmyk Dewarova benzenu na benzen byl použit jako základ pro fotolitografický proces.³⁷ Využilo se při tom rozdílných fyzikálních vlastností Dewarova benzenu, 2,3-dikarboxymethyl-1,4,5,6-tetamethylbicyklo[2.2.0]cyklohexa-2,5-dienu, a odpovídajícího benzenu, dimethylesteru tetramethylftalové kyseliny (Schéma 29). Zatímco Dewarův benzen je za normálních podmínek viskózní kapalina, benzen je krystalická látka

s teplotou tání 128 °C. Ozáření Dewarova benzenu světlem (365 nm) vedlo k okamžitému přemyku na odpovídající benzen a ten díky silným π - π interakcím mezi benzenovými jádry spontánně krystalizoval. Pro potvrzení využití ve fotolitografii byl vytvořen transparentní film složený z tenké vrstvy Dewarova benzenu mezi dvěma mikroskopickými sklíčky. Na tento vzorek byla nanášena maska, kryjící část plochy vzorku a bylo provedeno ozáření světlem (365 nm) při laboratorní teplotě po dobu přibližně 20 minut. Poté byl vzorek ochlazován na 0 °C tak dlouho, než byly vidět bezbarvé krystaly vzniklého benzenu na ozářeném místě pouhým okem. V místech stínění nedošlo k přesmyku a tudíž i ke krystalizaci (Obrázek 4)..

Schéma 29

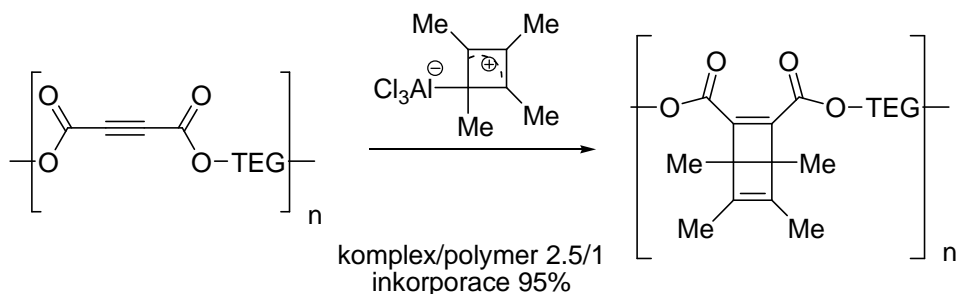


Obrázek 4. Fotografie ukazující krystalický substituovaný benzen a amorfní Dewarův benzen (přijato z literatury³⁷).

2.4.3 Polymery Dewarových benzenů a syntéza permethylovaných ladderanů

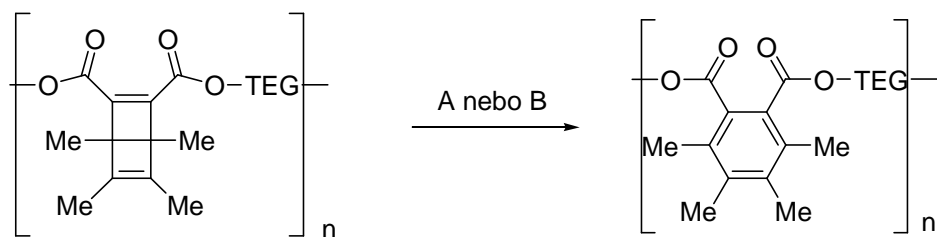
Marsella a spol. publikovali i další článek, kde využili tetramethylcyklobutadienových komplexů v syntéze polymerů a substituovaných ladderanů.³⁸ V prvním případě využili acetylenického polymeru, který reagoval s tetramethylcyklobutadienovým komplexem chloridu hlinitého. Při použití tohoto komplexu a polymeru v poměru 2.5:1 bylo dosaženo Diels-Alderovy reakce cyklobutadienového komplexu chloridu hlinitého s více než 95% trojných vazeb (Schéma 30).

Schéma 30



Následně byla provedena studie přesmyku tohoto polymeru a zkoušeny byly termické i fotochemické podmínky (Schéma 31). Fotochemicky byl přesmyk prováděn v deuterovaném chloroformu po dobu jedné hodiny, výsledkem byla kompletní konverze přítomných Dewarových benzenů na odpovídající benzeny. V případě termického přesmyku reakce probíhala po dobu 15 hodin při 100 °C a konverze byla pouze 50%.

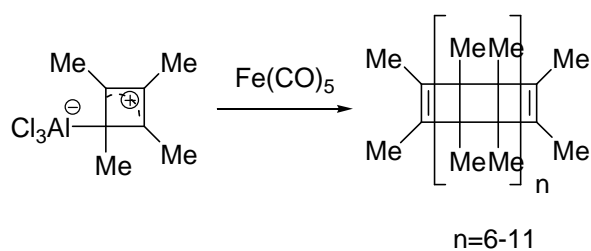
Schéma 31



A: $h\nu$, CDCl_3 , 1h, 100%. B: 100 °C, toluen- d_8 , 15 h, 50%.

Dalším pokusem o využití tetramethylcyklobutadienového komplexu chloridu hlinitého pak byla snaha o přípravu derivátů komplexu trikarbonylželeza (Schéma 32). Tento komplex nebyl v reakční směsi pozorován, ale byla detekována směs uhlovodíků, které se lišily o C_8H_{12} , FAB⁺MS ukázalo $C_{16}H_{24}$, $C_{24}H_{36}$, $C_{32}H_{48}$, $C_{40}H_{60}$, $C_{48}H_{72}$, $C_{56}H_{84}$. Z literatury pak bylo zjištěno, že obdobného procesu se používá pro syntézu ladderanů. Získaná směs nebyla příliš stálá a jednotlivé produkty se nepodařilo izolovat.

Schéma 32



3. Cíle

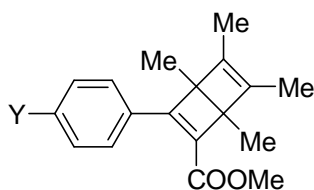
Cílem mé dizertační práce bylo studium reaktivity Dewarových benzenů a jejich potenciální využití v organické syntéze. Studium jejich reaktivity mělo zahrnovat několik zásadních bodů.

1. Studium přípravy *para*-substituovaných fenyl Dewarových benzenů z odpovídajících *para*-substituovaných fenylpropynoátů a následně pak jejich termického přesmyku na odpovídající substituované bifenyly, případně také vliv substituentů na kinetiku této reakce.
2. Syntéza Dewarových benzenů substituovaných ferroceny a studium jejich vlastností.
3. Syntéza lineárních nesymetricky substituovaných polyfenylenů pomocí přesmyků odpovídajících substituovaných Dewarových benzenů.
4. Syntéza nesymetricky substituovaných fluorenů, fluorenonů a jejich komplexů přechodných kovů pomocí Dewarových benzenů.

4. Výsledky a diskuze

4.1 Studium termálního přesmyku *para*-substituovaných fenyl Dewarových benzenů

Přesmyk Dewarových benzenů byl předmětem mnoha studií,^{4,24,26} ale i nadále zůstává mechanismus této reakce jedním z paradigmat organické chemie.^{30,31,32} Cílem mé práce bylo zjistit, zda by rychlost tohoto přesmyku mohla být ovlivněna elektronovou hustotou na bicyklickém systému a pokud ano, jakým způsobem. Předpokládala jsem, že *para*-substituované fenyl Dewarovy benzeny by byly perfektním nástrojem ke studiu této reakce (Obrázek 5). V případě substituentů v *para*- poloze by tyto funkční skupiny měly mít pouze elektronický efekt na konjugovaný systém a nikoliv sterický efekt, který by byl přítomen v případě substituce v jiné poloze a ovlivňoval by tuto studii. Předpokládala jsem, že Dewarovy benzeny budou připraveny Diels-Alderovou reakcí tetramethylcyklobutadienového komplexu chloridu hlinitého s *para*-substituovanými fenylpropynoáty.¹¹



Obrázek 5. *Para*-substituovaný fenyl Dewarův benzen.

4.1.1 Příprava výchozích látek

Para-substituované fenylpropynoáty byly výchozí látkou pro přípravu Dewarových benzenů. Jejich příprava probíhala ve dvou krocích. Arylethyny podléhaly reakci s lithnou bází za vzniku acetylidů lithných, které následně reagovaly s methyl-chlorformiátem. 4-Methoxyfenylethyn **1** reagoval s roztokem *n*-BuLi při teplotě -78 °C a vzniklý acetylid lithný reagoval s methyl-chlorformiátem při stejné teplotě (Schéma 33). Izolovaný výtěžek methyl-3-(4-methoxyfenyl)propynoátu **2** byl 82%. V případě arylethynů **3-5** substituovaných skupinami podléhající nukleofilním reakcím, bylo vzniku acetylidů lithných dosaženo použitím roztoku nenukleofilní báze, lithium diisopropylamidu, při teplotě -78 °C. Vzniklé acetylidy pak při té samé teplotě reagovaly s methyl-chlorformiátem (Schéma 34). Izolovaný výtěžek 3-(4-methylkarboxyfenyl)propynoátu **6** byl 64%, 3-(4-trifluormethylfenyl)propynoátu **7** 71% a 3-(4-kyanofenyl)propynoátu **8** 54%.

Schéma 33

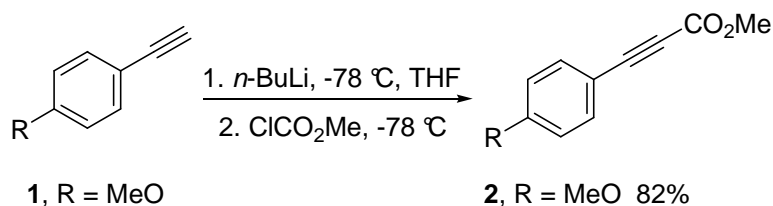
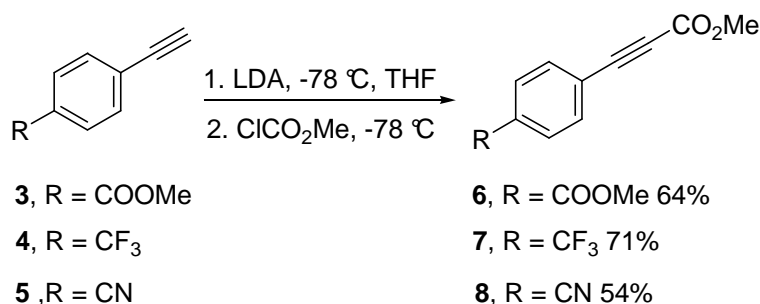


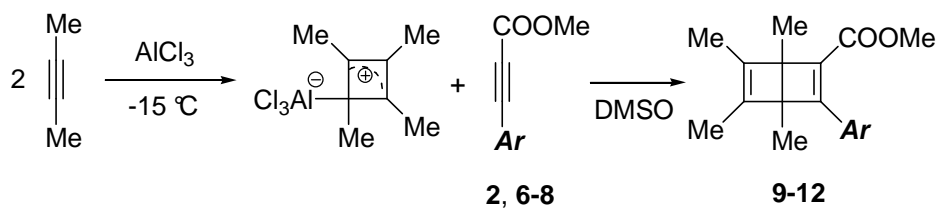
Schéma 34



4.1.2 Příprava *para*-substituovaných fenyl Dewarových benzenů

Tetramethylcyklobutadienový komplex byl připraven *in situ* reakcí 2 ekvivalentů but-2-ynu a 1 ekvivalentu suchého chloridu hlinitého při teplotě -15 °C v dichlormethanu, jeho vznik bylo možné sledovat díky výraznému tmavě červenému zbarvení reakční směsi. Po 15 minutách byla přidána jedna z výchozích látek **2**, **6-8**, Diels-Alderova reakce probíhala 2 hodiny při stejné teplotě a poté byla ukončena přidáním dimethylsulfoxidu (Schéma 35).¹¹ Izolovaný výtěžek Dewarových benzenů byl pro **9** 49%, **10** 39%, **11** 27% a **12** 51% (Tabulka 3). V případě vzniku 4-trifluormethylfenyl Dewarova benzenu **11** nemám vysvětlení pro nižší výtěžek. Ze získaných výtěžků nelze vyvodit, zda charakter substituentu má vliv na reaktivitu výchozí látky v Diels-Alderově reakci. Z reakční směsi byly vždy izolovány nezreagované výchozí látky **2**, **6-8** a frakce obsahující směs vysoce nepolárních neidentifikovatelných látek, které pravděpodobně vznikaly reakcemi mezi cyklobutadienovým komplexem a dalšími molekulami but-2-ynu.

Schéma 35



Tabulka 3

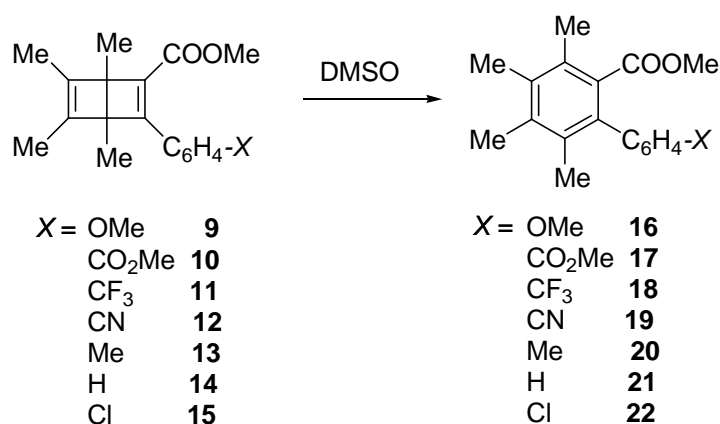
| Propynoát <i>Ar</i> | Dewarův benzen | Izolovaný výtěžek (%) |
|---|--|-----------------------|
| <p style="text-align: center;">2</p> | <p style="text-align: center;">9</p> | 49% |
| <p style="text-align: center;">6</p> | <p style="text-align: center;">10</p> | 39% |
| <p style="text-align: center;">7</p> | <p style="text-align: center;">11</p> | 27% |
| <p style="text-align: center;">8</p> | <p style="text-align: center;">12</p> | 51% |

4.1.3 Studium přesmyku *para*-substituovaných fenyl Dewarových benzenů

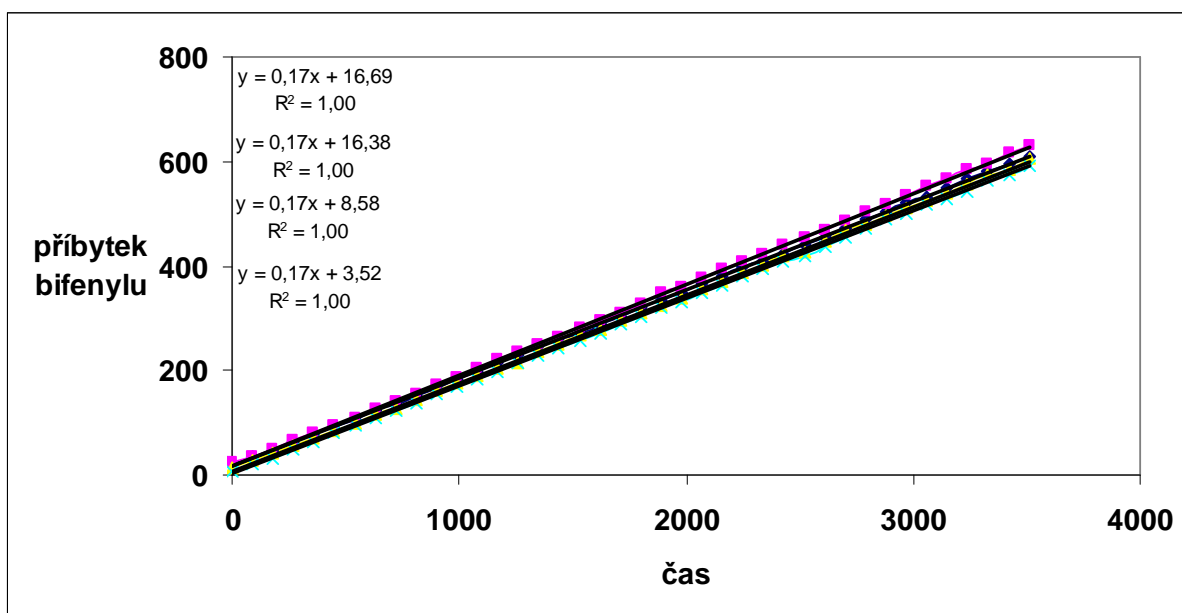
Z literatury je známo, že Dewarovy benzeny poměrně snadno podléhají přesmyku na odpovídající benzeny za vyšší teploty,²³ působením ultrafialového záření²⁵ nebo v přítomnosti

komplexů přechodných kovů.²⁶ V rámci mého studia elektronického efektu substituentu na rychlost přesmyku bylo použito 7 Dewarových benzenů **9-15**, které na benzenovém kruhu nesly jak elektronakceptorní, tak elektrondonorní substituenty (Schéma 36). Data pro Dewarovy benzeny **14**, **15** byla získána v rámci mé diplomové práce, kdy nás zajímaly změny rychlostí přesmyků v závislosti na poloze substituentu na fenylu. V této práci budou uvedena jen pro potvrzení trendu.

Schéma 36



Postup měření. Měření bylo prováděno průběžně v NMR spektrometru při teplotách 135.1 °C, 139.8 °C a 144.3 °C pro všechny Dewarovy benzeny **9-15** v DMSO po dobu přibližně 2 hodin. Byly sledovány změny integrací methylových skupin esteru výchozí látky i produktu a methylových skupin na přesmykujícím se bicyklickém systému a vznikajícím benzenu. Rychlostní konstanty přesmyků pro jednotlivé deriváty Dewarových benzenů tak byly vždy získány jako průměr několika hodnot získaných během jednoho měření. Přesmyk Dewarova benzenu **10** je uveden jako příklad určení rychlostní konstanty. V tomto případě bylo možno sledovat změny dvou methylových skupin esterů a dvě methylové skupiny přesmykujícího se bicyklu na benzen (Graf 1).

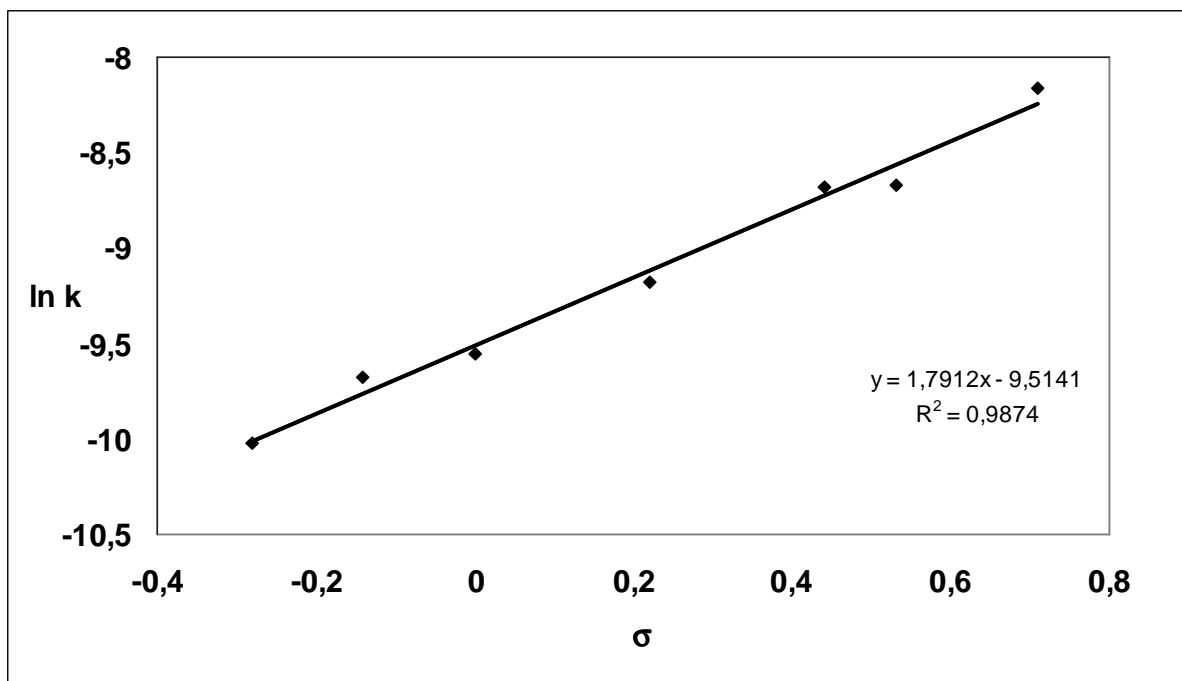


Graf 1. Ukázka zjištění kinetické konstanty pro přesmyk Dewarova benzenu **10** při teplotě 135.1 °C.

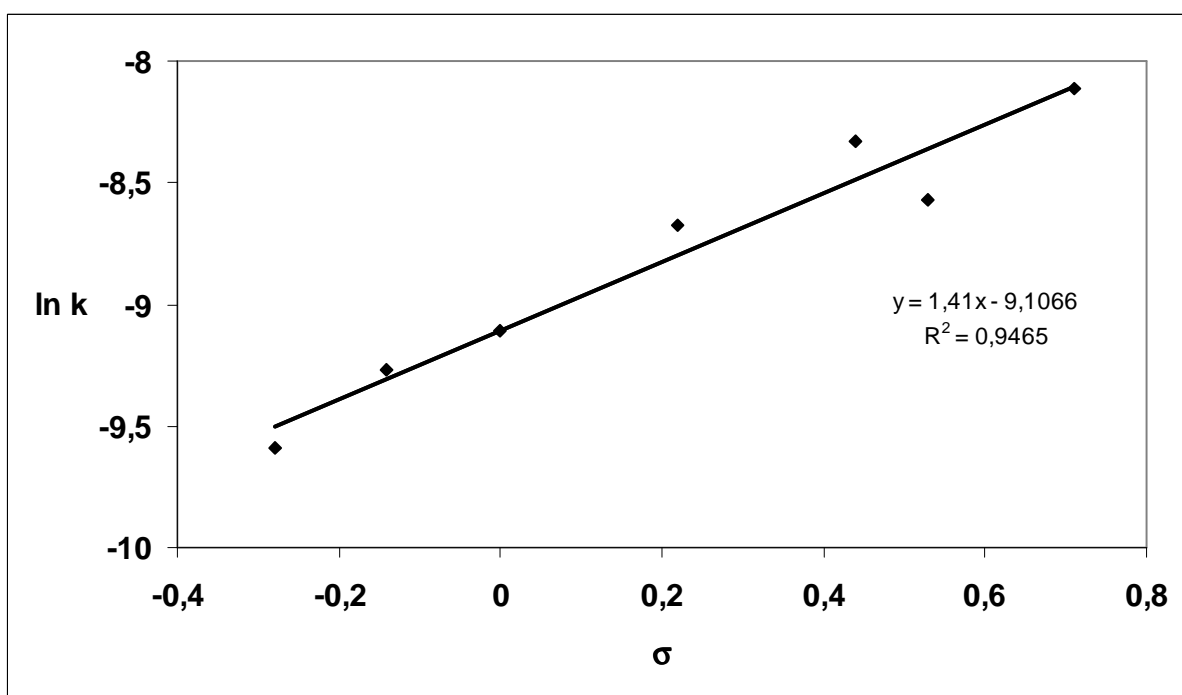
Takto byla zpracována experimentální data pro přesmyky všech uvedených Dewarových benzenů a zjištěné rychlostní konstanty jsou uvedeny v Tabulce 4. Následně byly logaritmy zjištěných kinetických konstant Dewarových benzenů **9-15** vyneseny vůči Hammettovým konstantám pro jednotlivé teploty 135.1 °C (Graf 2), 139.8 °C (Graf 3) a 144.3 °C (Graf 4), ze kterých je velmi dobře znatelné, že na přesmyk Dewarova benzenu má velký vliv elektronický charakter substituentu v *para*- poloze. Rozdíl v rychlostech přesmyku Dewarova benzenu **9** a **12** je při teplotě 135.1 °C až šestinásobný. Z provedených měření a následných výpočtů tak vyplývá, že elektrondonorní substituenty rychlost přesmyku zpomalují a elektronakceptorní substituenty rychlost přesmyku zvyšují. Tento trend je stejný jako v případě elektrocyklického otevírání kruhů substituovaných cyklobutenů.³⁹

Tabulka 4

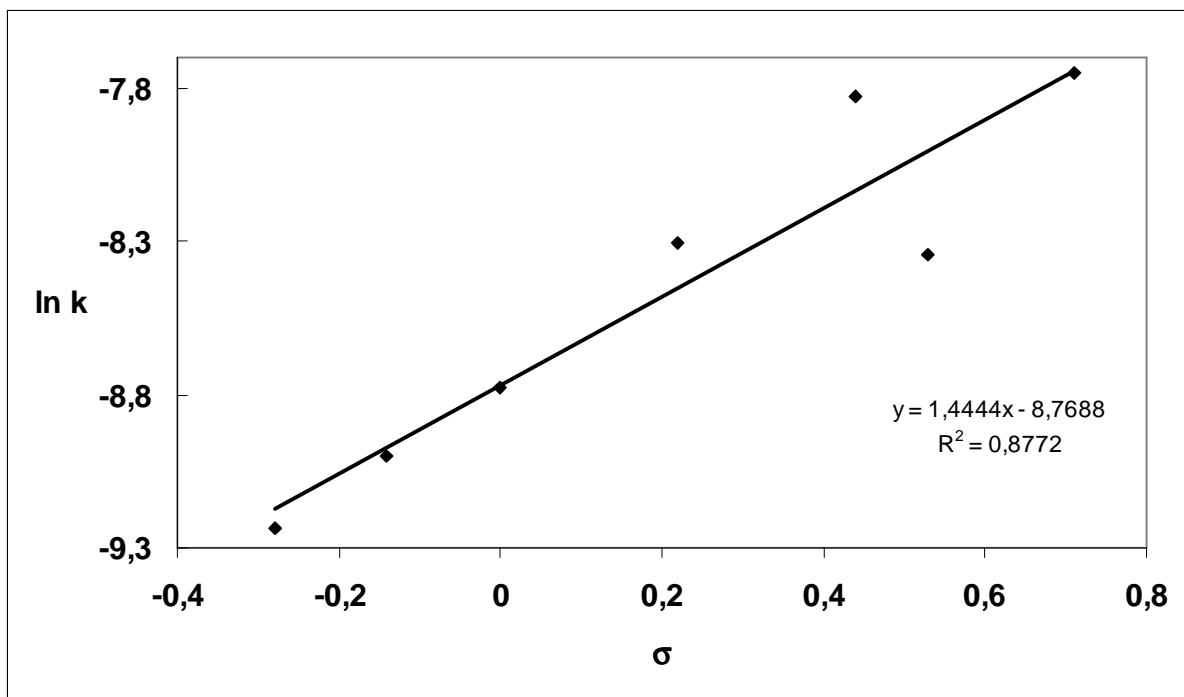
| <i>p</i> -substituent | Dewarův benzen | σ_{para} | teplota | 135.1 °C | 139.8 °C | 144.3 °C |
|-----------------------|-------------------|------------------------|---------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | | | k/s ⁻¹ | k/s ⁻¹ | k/s ⁻¹ |
| MeO | 9 | -0.28 | | $4.43 \pm 0.17 \times 10^{-5}$ | $6.84 \pm 1.2 \times 10^{-5}$ | $9.76 \pm 0.26 \times 10^{-5}$ |
| CO ₂ Me | 10 | 0.44 | | $17.0 \pm 0.26 \times 10^{-5}$ | $24.1 \pm 0.85 \times 10^{-5}$ | $39.8 \pm 1.4 \times 10^{-5}$ |
| CF ₃ | 11 | 0.53 | | $17.2 \pm 0.1 \times 10^{-5}$ | $19.0 \pm 0.19 \times 10^{-5}$ | $23.8 \pm 0.3 \times 10^{-5}$ |
| CN | 12 | 0.71 | | $28.6 \pm 1.0 \times 10^{-5}$ | $30.1 \pm 0.9 \times 10^{-5}$ | $42.9 \pm 2.0 \times 10^{-5}$ |
| Me | 13 | -0.14 | | $6.28 \pm 0.14 \times 10^{-5}$ | $9.41 \pm 0.28 \times 10^{-5}$ | $12.3 \pm 0.45 \times 10^{-5}$ |
| H | 14 | 0 | | $7.07 \pm 0.98 \times 10^{-5}$ | $11.1 \pm 0.11 \times 10^{-5}$ | $15.4 \pm 0.68 \times 10^{-5}$ |
| Cl | 15 | 0.22 | | $10.3 \pm 0.33 \times 10^{-5}$ | $17.1 \pm 0.48 \times 10^{-5}$ | $24.8 \pm 1.1 \times 10^{-5}$ |



Graf 2. Hammettova korelace při 135.1 °C.



Graf 3. Hammettova korelace při 139.8 °C.



Graf 4. Hammettova korelace při 144.3 °C.

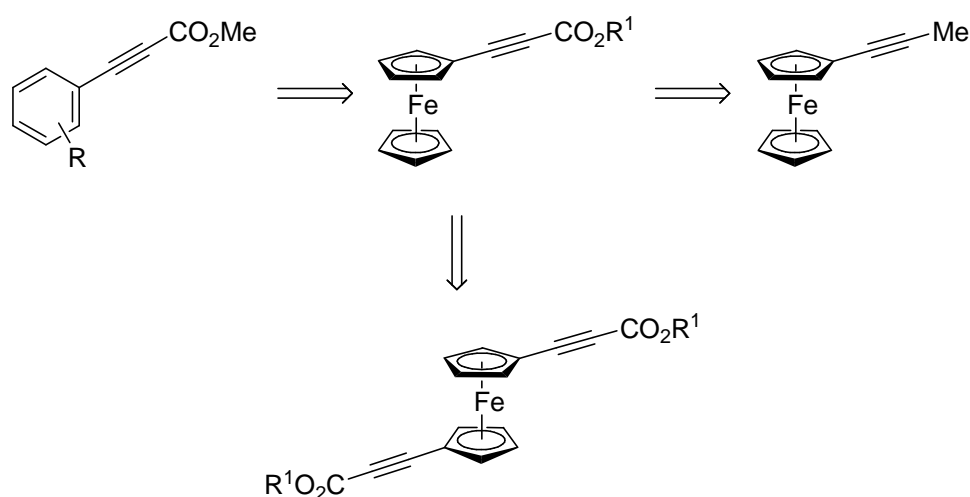
V případě měření kinetiky přesmyku při nejnižší teplotě 135.1 °C je Hammettova korelace velmi dobrá ($R^2 = 0.98$). V případech vyšších teplot již problematické ladění přístroje a temperování vzorku výrazným způsobem narušila experimenty hlavně v případech Dewarových benzenů s elektronakceptorními substituenty. Například Dewarův benzen **12** byl již z 16% přesmyknut při začátku měření při teplotě 144.3 °C.

4.2 Syntéza konjugátů Dewarových benzenů s ferroceny a jejich vlastnosti

Jak bylo ukázáno v předešlé kapitole, studované aryl substituované Dewarovy benzeny se ukázaly být velmi snadno připravitelné Diels-Alderovou reakcí *para*-substituovaných fenypropynoátů s tetramethylcyklobutadienovým komplexem chloridu hlinitého. Zajímalo mne, jakým způsobem je možné změnit substituenty alkynu, reagujícího s cyklobutadienovým komplexem a jaký vliv budou mít takové změny na stabilitu nově připravených Dewarových benzenů. Ferrocen se zdál být první logickou volbou, svými vlastnostmi je benzenu velmi podobný a je s ním isoelektronický. Dalším krokem by pak byl pokus o záměnu esterové

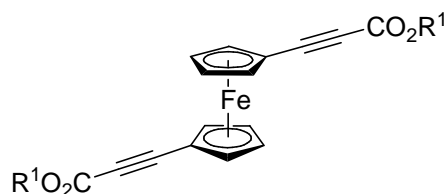
skupiny za methylovou (Schéma 37). Také jsem chtěla připravit strukturně zajímavý disubstituovaný ferrocen, který by na obou cyklopentadienylových kruzích nesl Dewarův benzen.

Schéma 37



4.2.1 Příprava výchozích látek

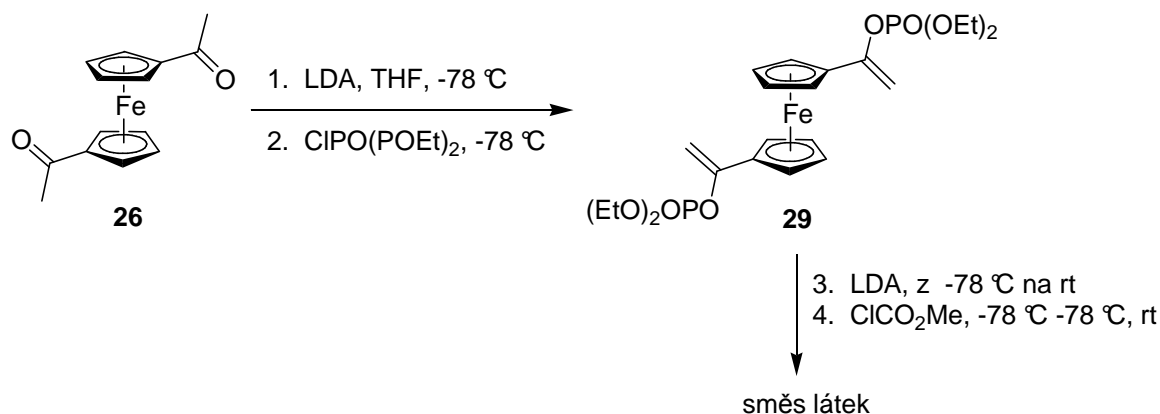
Ethyl-3-ferrocenylpropynoát **23**, propynylferrocen **24**, 1,1'-dijodferrocen **25**, 1,1'-diacetylferrocen **26** a 1,1'-di(tributylstannyl)ferrocen **27** byly připraveny v předchozích projektech mými předchůdci. Zabývala jsem se proto jen pokusy o syntézu dialkyl ferrocen-1,1'-diyl-bisprop-2-ynoátu **28** (Obrázek 6).



Obrázek 6. Výchozí látka **28**.

1. *Konverze acetylové skupiny na trojnou vazbu.* Z literatury je známo, že jednou z možností jak připravit deriváty ethynylferrocenu je *one-pot* transformace acetylové skupiny na trojnou vazbu,⁴⁰ proto jsem jako první z možností zkoušela syntetizovat látku **28** z 1,1'-diacetylferrocenu **26**. Ten byl rozpuštěn v THF a při teplotě -78 °C k němu byl přidán roztok lithium diisopropylamidu a vznikl tak karbaniont, ke kterému byl po 1 hodině přidán chlorid kyseliny diethylfosforečné, vznikl tak orthoester kyseliny fosforečné **29**. Poté byla reakční směs opět ochlazená na teplotu -78 °C a byl přidán roztok lithium diisopropylamidu k dokončení eliminace za vzniku acetylidu lithného. Reakční směs byla míchána po dobu 1 hodiny při laboratorní teplotě. Posledním krokem této syntézy pak bylo přidání methylchlorformiátu při -78 °C a míchání po dobu 1 hodiny při stejné teplotě a přes noc při laboratorní teplotě (Schéma 38). Výsledkem však byla směs neidentifikovatelných látek. Tato *one-pot* syntéza se sice často používá při transformacích acetylových skupin ferrocenu na různě substituované ethynyl- a diethynylferroceny, ale v literatuře je velmi dobře dokumentována nestabilita právě diethynylferrocenu a tím možný vznik směsi látek.⁴⁰

Schéma 38

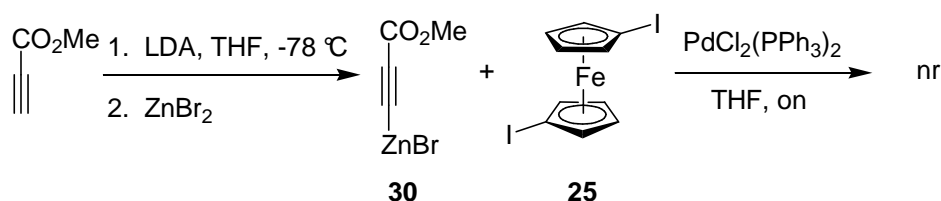


Dalšími zkoušenými způsoby přípravy se pak staly cross-couplingové reakce katalyzované sloučeninami palladia.

2. *Negishiho cross-coupling.* Tato metoda se nejčastěji používá při jednokrokové syntéze různě substituovaných arylpropynoátů reakcí arylhalogenidů s organozinečnatými solemi propynoátů v přítomnosti palladiového katalyzátoru.⁴¹ Pro mé záměry bylo nejvhodnější použít methyl-propynoát. Ten reagoval při -78 °C s roztokem lithium diisopropylamidu za

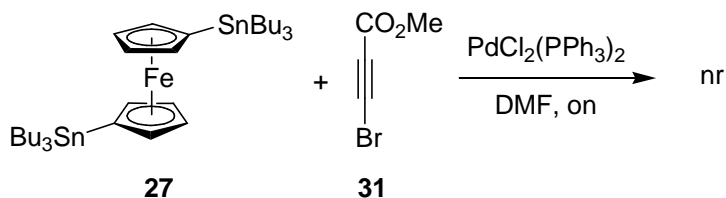
vzniku acetylidu lithného, ke kterému byl při stejné teplotě přidán čerstvě sublimovaný bromid zinečnatý a došlo ke vzniku organozinečnaté sloučeniny brom(3-methoxy-3-oxo-1-propyn-1-yl)zinek **30** (Schéma 39). Poté byly přidány 1,1'-dijodferrocen **25**, palladiový komplex $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ a reakční směs byla míchána přes noc při laboratorní teplotě. Po zpracování reakční směsi jsem zpět získala jen výchozí 1,1'-dijodferrocen.

Schéma 39



3. *Stilleho cross-coupling*. Rozhodla jsem se proto využít opačného přístupu ke cross-couplingu a použít 1,1'-di(tributylstannyl)ferrocen **27**.⁴² V tomto případě pak spolu reagují trialkylarylstannany s halogen sloučeninami, v mém případě methyl-3-brompropynoát **31**, v přítomnosti palladiového katalyzátoru. Methyl-3-brompropynoát **31**, který byl snadno připraven dle literatury⁴³, byl přidán do roztoku 1,1'-di(tributylstannyl)ferrocenu v *N,N*-dimethylformamidu v přítomnosti palladiového katalyzátoru $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ a reakční směs byla míchána přes noc za laboratorní teploty (Schéma 40). Ani tento cross-coupling nevedl k produktu a detekovány byly jen výchozí látky.

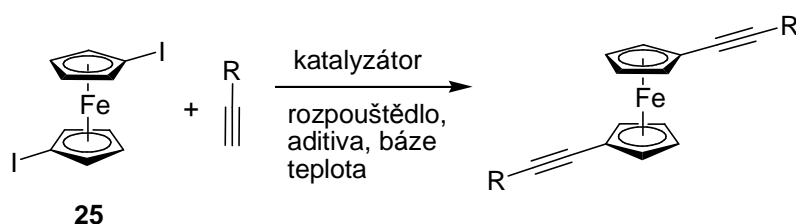
Schéma 40



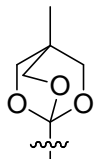
4. *Sonogashirův cross-coupling*. Jako další možnost jsem zkoušela Sonogashirův cross-coupling. Nejčastěji se provádí reakce arylhalogenidů s různě substituovanými alkyny

v přítomnosti palladiového katalyzátoru, báze a často sloučenin mědi. V mém případě jsem zkoušela několik postupů této reakce, vždy reagoval 1,1'-dijodferrocen **25** s různě substituovanými alkyny (Schéma 41). Reakční podmínky jednotlivých postupů a výsledky těchto reakcí jsou uvedeny v Tabulce 5. Byly vyzkoušeny 4 různé reakční podmínky za účelem přípravy disubstituovaného ferrocenu **28**. Nejprve byly zkoušeny podmínky, za kterých je možno použít methyl-propynoátů. V prvním případě byl použit 1,1'-dijodferrocen **25** s methyl-propynoátem v přítomnosti palladiového katalyzátoru $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ s dppf a jako báze byl použit tetrabutylamoniumfluorid v *N*-methylpyrrolidinu za laboratorní teploty.⁴⁴ Z reakční směsi byl izolován pouze výchozí 1,1'-dijodferrocen. Druhým zkoušeným postupem pak byla reakce 1,1'-dijodferrocenu **25** s methyl-propynoátem v přítomnosti palladiového katalyzátoru $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, jodidu měďného a jako báze byl použit uhličitan draselný v tetrahydrofuranu za varu po dobu 6 hodin.⁴⁵ Ani tato metoda nevedla k přípravě sloučeniny **28**. Pro další pokus pak byla zvolena reakce snadno připraveného orthoesteru kyseliny propynové⁴⁶ s 1,1'-dijodferrocenem **25** v přítomnosti $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, octanu měďnatého a diisopropylaminu, reakční směs byla zahřívána po dobu 4 hodin při teplotě 85 °C. Ani tato reakce neprobíhala. Jediný kladný výsledek byl získán reakcí trimethylsilylacetyleny s 1,1'-dijodferrocenem **25** v přítomnosti palladiového katalyzátoru $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ s octanem měďnatým v diisopropylaminu při teplotě 85 °C. 1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen **32** byl připraven v izolovaném výtěžku 70%.⁴⁷

Schéma 41

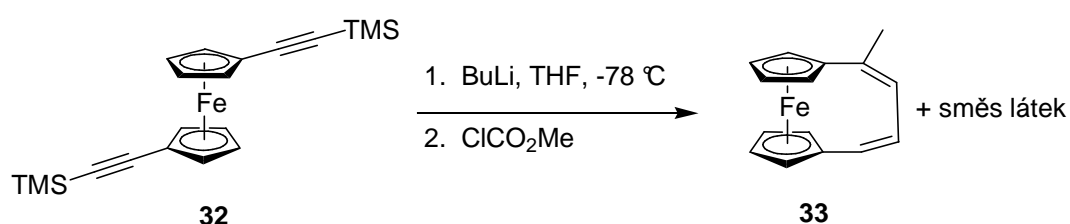


Tabulka 5

| R | katalyzátor | aditivum | báze | rozpouštědlo | teplota | Izolovaný výtěžek (%) |
|---|---------------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|---------|--------------------------|
| $-\text{CO}_2\text{Me}$ | $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ | dppf | TBAF | NMP | rt | 0 |
| $-\text{CO}_2\text{Me}$ | $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ | CuI | K_2CO_3 | THF | reflux | 0 |
|  | $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ | $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ | $i\text{Pr}_2\text{NH}$ | $i\text{Pr}_2\text{NH}$ | reflux | 0 |
| $-\text{TMS}$ | $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ | $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ | $i\text{Pr}_2\text{NH}$ | $i\text{Pr}_2\text{NH}$ | reflux | 70% |

Takto připravený derivát ferrocenu **32** pak reagoval nejdříve s roztokem *n*-BuLi při teplotě -78 °C po dobu jedné hodiny a následně byl při té samé teplotě přidán do reakční směsi methyl-chlorformiát. Výsledkem reakce pak byla směs látek, mezi nimi také můstkové sloučeniny **33** (Schéma 42). Důvodem tohoto výsledku je pravděpodobně velmi dobře popsaná nestabilita diethynylferrocenu a jeho diacetylidu lithného.⁴⁰

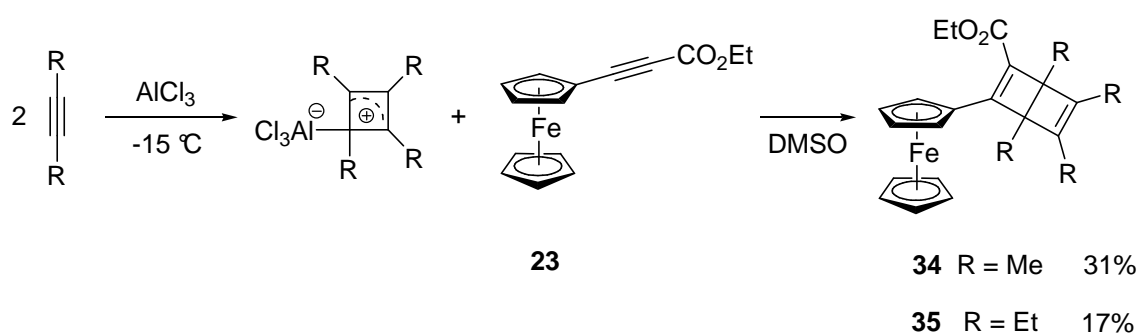
Schéma 42



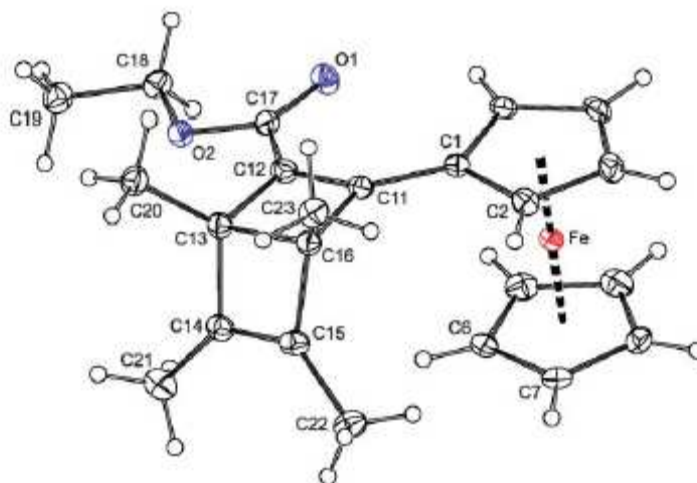
4.2.2 Příprava konjugátů Dewarových benzenů s ferrocenem a studium jejich vlastností

Připravila jsem 2 nové konjugáty Dewarových benzenů s ferrocenem. V prvním případě reakcí již dříve zmiňovaného tetramethylcyklobutadienového komplexu chloridu hlinitého s ethyl-3-ferrocenylpropynoátem **23**.¹¹ Izolovaný výtěžek konjugátu **34** byl 31%. V druhém

Schéma 43



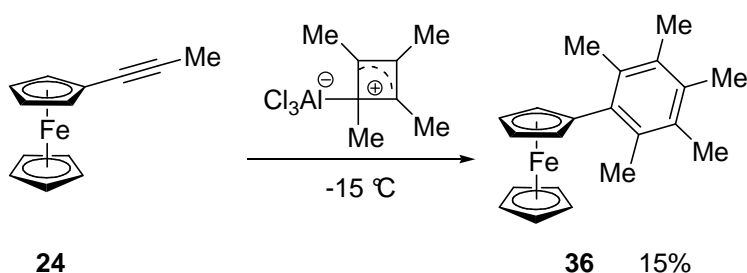
45



Obrázek 7. ORTEP diagram Dewarova benzenu **34**.

Propynylferrocen **24** reagoval s *in-situ* připraveným tetramethylcyklobutadienovým komplexem chloridu hlinitého při teplotě $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ za vzniku zajímavé sloučeniny, pentamethylfenylferrocenu **36**, s izolovaným výtěžkem 15% (Schéma 44). Dá se předpokládat, že tato látka vzniká přesmykem odpovídajícího Dewarova benzenu za poměrně nízkých teplot. Je to také zatím můj jediný příklad, kdy se Diels-Alderovy reakce s tetraalkylcyklobutadienovým komplexem chloridu hlinitého účastní alkyn, který nenese esterovou skupinu.

Schéma 44



V dalším kroku byla studována termální stabilita konjugátů Dewarových benzenů s ferrocenem **34** a **35** a rychlost jejich přesmyku na odpovídající fenylferroceny. Ukázalo se, že tyto látky jsou natolik stabilní při vysokých teplotách, že provádění NMR studie jako v případě fenyl substituovaných Dewarových benzenů nebylo prakticky možné. Při teplotách

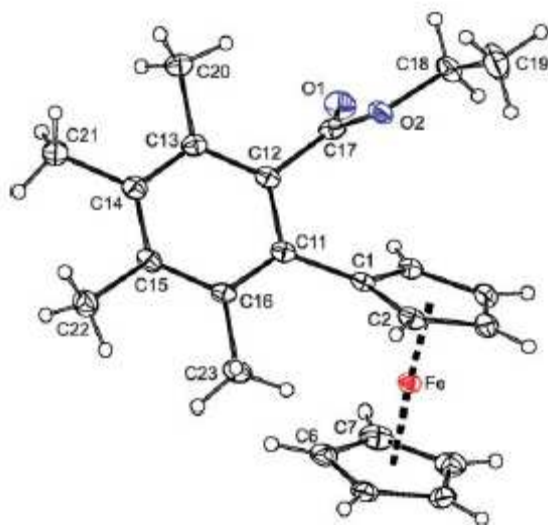
Odpovídající produkty přesmyku jsem tak připravila zahříváním konjugátů **34** a **35** v mikrovlnném reaktoru při teplotě 180 °C v tetrahydrofuranu po dobu 6 hodin (Schéma 45). Izolované výtěžky odpovídajících fenylferrocenů jsou pro **37** 80% a **38** 76%.

34 R = Me
35 R = Et

170-180 °C
 6 hodin
 THF

37 R = Me 80%
38 R = Et 76%

47

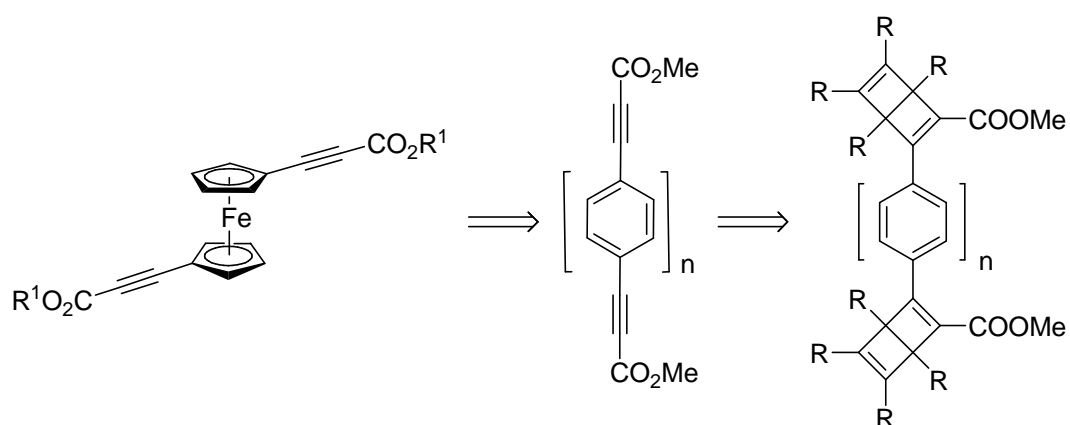


Obrázek 8. ORTEP diagram fenylferrocenu **37**.

4.3 Syntéza lineárních polyfenylenů

Inspirací pro tento projekt byl můj marný pokus o přípravu ferrocenu, který by nesl v polohách 1,1'- dva Dewarovy benzeny. Zajímalo mne, jakým způsobem by se chovaly obdobně substituované aromatické sloučeniny a zda by podléhaly přesmyku na odpovídající lineární polyaromatické sloučeniny (Schéma 46).

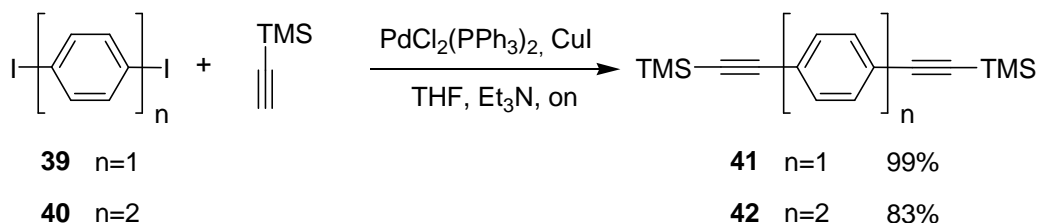
Schéma 46



4.3.1 Příprava výchozích látek

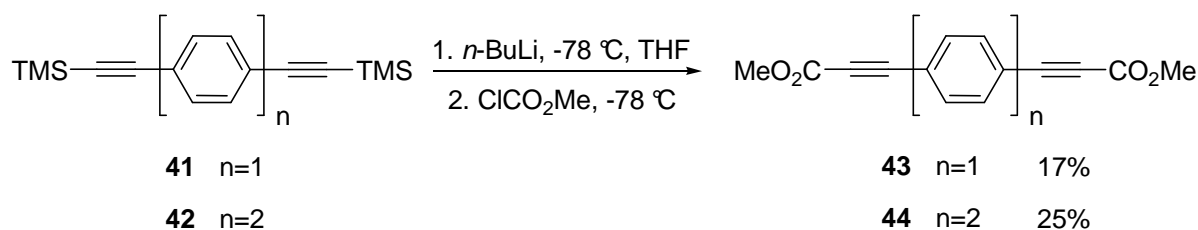
Výchozí dipropynoáty byly připraveny 2 různými metodami. První cesta je dvoukroková a založená na Sonogashirově cross-couplingu diiodarenů **39** a **40** s trimethylsilylacetylenem v přítomnosti palladiového katalyzátoru $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, jodidu měďného a triethylaminu v tetrahydrofuranu za laboratorní teploty (Schéma 47). Tato reakce probíhala velmi dobře a izolované výtěžky pro 1,4-bis(trimethylsilylethynyl)fenylen **41** byl 99% a pro 4,4'-bis(trimethylsilylethynyl)bifenylen **42** 83%.⁴⁸

Schéma 47



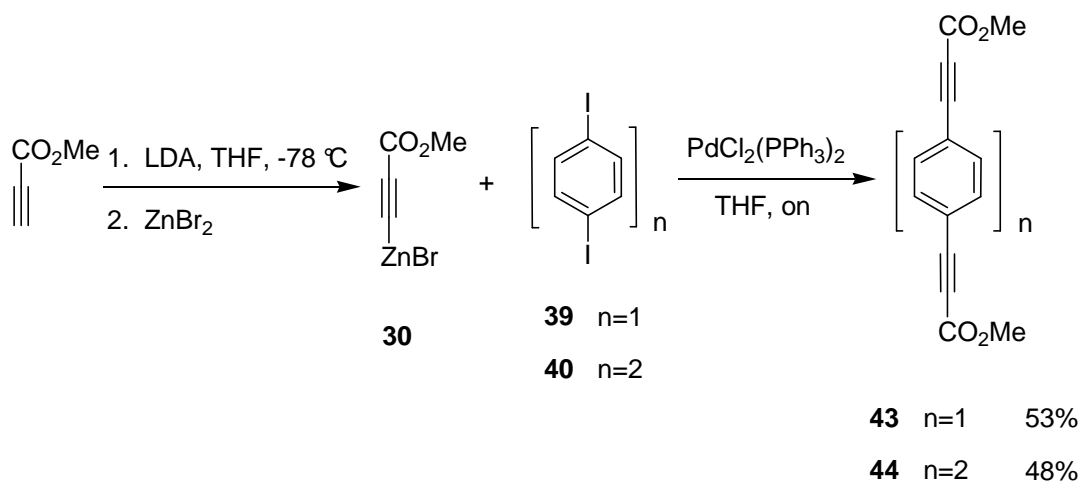
V druhém kroku pak látky **41** a **42** při teplotě $-78\text{ }^\circ\text{C}$ reagovaly nejprve s roztokem *n*-BuLi v tetrahydrofuranu za vzniku diacetylidů lithných a ty pak následně při stejné teplotě reagovaly s methyl-chlorformiátem. Po 1 hodině byla reakční směs ohřáta na laboratorní teplotu a míchána přes noc (Schéma 48). Izolovaný výtěžek pro dimethyl-3,3'-(1,4-fenylen)dipropyonát **43** byl 17% a pro dimethyl-3,3'-(bifenylen-4,4'-diyl)dipropyonát **44** byl 25%. Tyto výtěžky jsou pro tento typ reakce velmi nízké, pravděpodobným důvodem je pak velmi nízká rozpustnost vznikajících acetylidů lithných v tetrahydrofuranu a také poměrně nízká rozpustnost vznikajících látek **43** a **44** a s tím související problémy při čištění. V reakční směsi byly také detekovány vedlejší produkty, které však nebyly izolovány.

Schéma 48



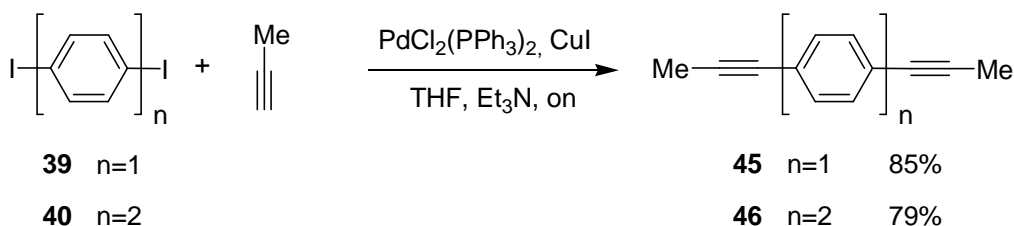
Kvůli těmto nízkým výtěžkům jsem se rozhodla vyzkoušet druhou variantu a tou byla syntéza látek **43** a **44** přímo z diiodarenů **39** a **40** pomocí Negishiho cross-couplingu.⁴¹ Methylpropynoát nejprve reagoval při teplotě -78°C s roztokem lithium diisopropylamidu v tetrahydrofuranu za vzniku acetylidu lithného, následně pak byla provedena při té samé teplotě transmetalace pomocí roztoku čerstvě přesublimovaného bromidu zinečnatého za vzniku organozinečnaté sloučeniny **30** a k této reakční směsi pak byly přidány odpovídající diiodareny a palladiový katalyzátor $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, poté byla reakční směs míchána přes noc za laboratorní teploty (Schéma 49). Izolované výtěžky byly pro dipropynoát **43** 53% a pro dipropynoát **44** 48%. Opět byly v reakční směsi detekovány vedlejší produkty, které jsem dále neizolovala, ale předpokládám, že jsou výsledkem reakce diiodarenu s pouze jednou molekulou brom(3-methoxy-3-oxo-1-propyn-1-yl)zinek **30**. Celkové výtěžky látek **43** a **44** jsou přibližně stejné při použití obou těchto rozdílných metod.

Schéma 49



Další výchozí látky 1,4-di(prop-1-ynyl)benzen **45** a 4,4'-di(prop-1-ynyl)bifenyl **46** byly připraveny Sonogashirovým cross-couplingem odpovídajících diiodarenů **39** a **40** s propynem v přítomnosti jodidu měďného a triethylaminu v tetrahydrofuranu za laboratorní teploty za katalýzy palladiovým katalyzátorem $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (Schéma 50). Sloučeniny **45** a **46** byly připraveny ve vynikajících výtěžcích 85% a 79%.⁴⁸

Schéma 50

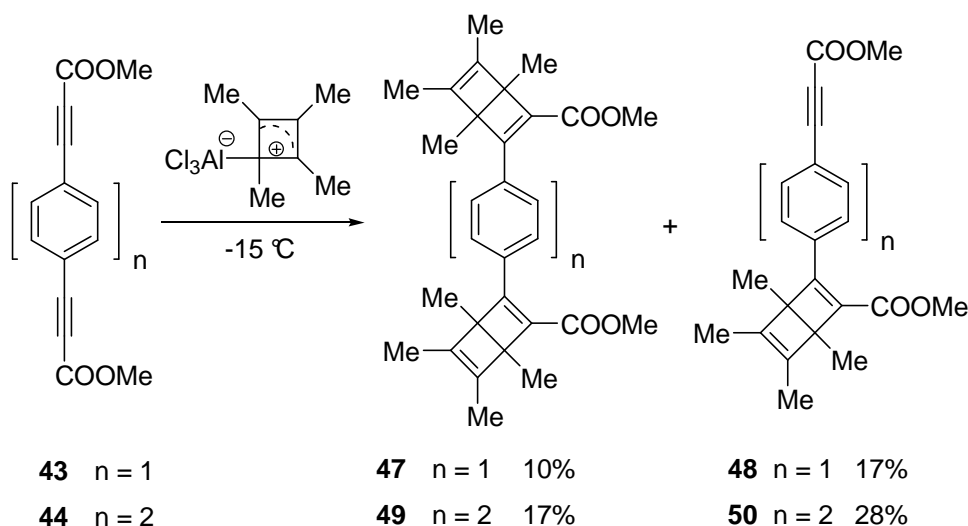


4.3.2 Příprava lineárních polyaromatických sloučenin pomocí Dewarových benzenů

Pokoušela jsem se o přípravu sloučenin obsahujících 2 Dewarovy benzeny, proto jsem tetramethylcyklobutadienový komplex chloridu hlinitého připravila z 2 ekvivalentů bezvodého chloridu hlinitého vůči výchozím látkám **43** a **44**. Reakční směs byla míchána 2 hodiny při $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ a reakce byla ukončena přidáním dimethylsulfoxidu (Schéma 51).¹¹ V případě výchozí látky **43** jsem pak po zpracování získala sloučeninu **47** se 2 Dewarovými benzeny v izolovaném výtěžku 10% a vedlejší produkt mono-Dewarův benzen **48** v 17%. V případě výchozí látky obsahující bifenyl **44** jsem produkt **49** získala v izolovaném výtěžku 17% a vedlejší produkt mono-Dewarův benzen **50** v 28%. Vedlejší produkty vznikají, pokud výchozí látky **43** a **44** podléhají jen jedné Diels-Alderově reakci s tetramethylcyklobutadienovým komplexem chloridu hlinitého. Nízké výtěžky analyticky čistých derivátů Dewarových benzenů **47** a **49** jsou dány převážně jejich nízkou rozpustností a složitou separací, která musela být prováděna pomocí tenkovrstevné chromatografie. V případě Dewarova benzenu **47** mne zajímala stereochemie produktu, při měření ^1H NMR spektra při frekvenci 400 MHz jsem viděla signály pouze jedné látky, při frekvenci 600 MHz byly vidět signály dvou látek, které se svými signály lišily pouze velmi málo (methylová skupina esteru 3.791 ppm a 3.793 ppm). Usoudila jsem, že se jedná o *cis/trans* izomery s ohledem k rovině benzenového kruhu. Pomocí dynamického NMR experimentu jsem pak

zjistila teplotu koalescence (Tabulka 6), která umožnila spočítat rotační bariéru (Rovnice 1).⁴⁹ Ta je velmi malá, přibližně 70 kJ/mol. Tato hodnota je příliš nízká pro možnou separaci obou izomerů. V případě Dewarova benzenu **49** pak volná rotace mezi benzenovými kruhy dané sloučeniny zamezuje vzniku izomerů při běžně používaných teplotách.

Schéma 51



Tabulka 6

| teplota/ $^\circ\text{C}$ | $\Delta\delta$ |
|---------------------------|----------------|
| 0 | 0.0023 |
| 25 | 0.0020 |
| 35 | 0 |

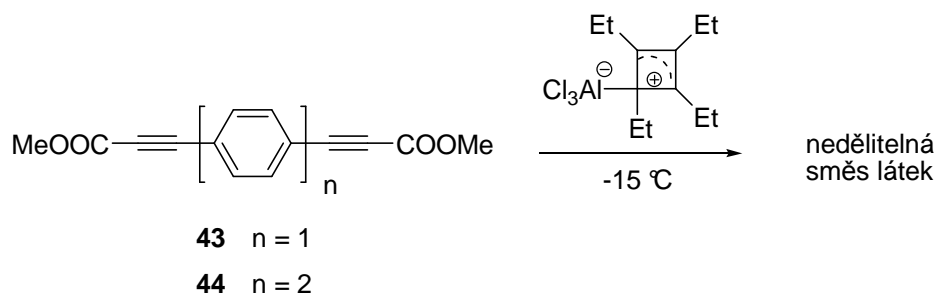
Rovnice 1

$$\Delta G = 19.14 \cdot T_c (10.32 + \log(T_c/k_c))$$

Připravila jsem také 2 ekvivalenty tetraethylcyklobutadienového komplexu chloridu hlinitého reakcí 2 ekvivalentů chloridu hlinitého a 4 ekvivalentů hex-3-ynu, který následně reagoval s dipropynoáty **43** a **44** (Schéma 52). Získala jsem komplikovanou reakční směs, kterou se mi

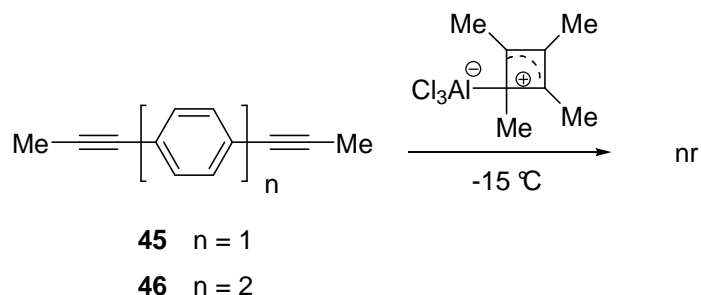
nepodařilo rozdělit a charakterizovat, což bylo způsobeno přibližně stejnou rozpustností a polaritou výchozích látek a produktů.

Schéma 52



Byly provedeny pokusy založené na úspěšné přípravě pentamethylferrocenu **36** a zkoušela jsem připravit obdobné látky reakcí tetramethylcyklobutadienového komplexu chloridu hlinitého s 1,4-di(prop-1-ynyl)benzenem **45** a 4,4'-di(prop-1-ynyl)bifenylem **46** (Schéma 53). Zkoušela jsem 2 různé poměry *in-situ* připraveného tetramethylcyklobutadienového komplexu chloridu hlinitého 1/2 a 1/8, ale ve výsledných reakčních směsích byly nalezeny pouze výchozí látky **45** a **46**.

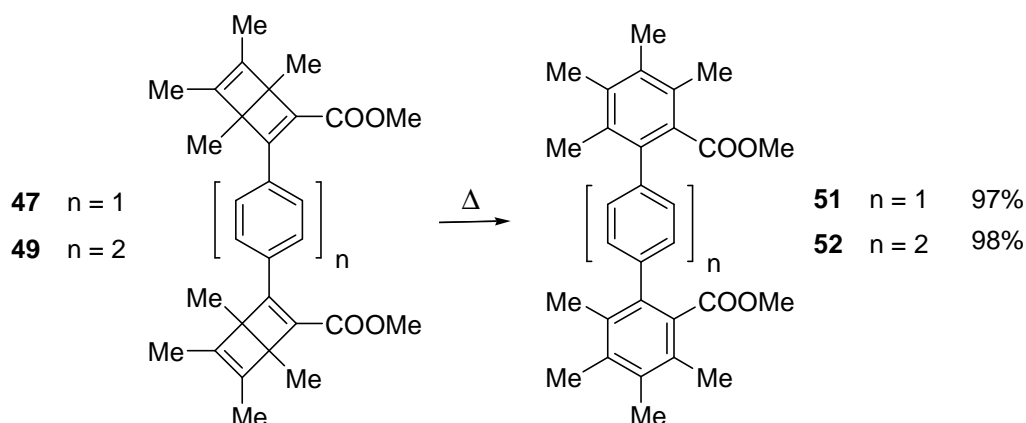
Schéma 53



Připravené deriváty Dewarových benzenů **47** a **49** byly podrobeny termálnímu přesmyku při 150 °C po dobu přibližně 6 hodin (Schéma 54).⁴ Izolovaný výtěžek připraveného polysubstituovaného terfenylu **51** byl 97% a v případě kvarterfenylu **52** 98%. V případě

připraveného terfenylu **51** byl pozorována přítomnost 2 izomerů již v ^1H NMR spektru při frekvenci 400 MHz (H atomy prostředního benzenu měly signály 7.076 ppm a 7.085 ppm). Opět jsem provedla experiment dynamického NMR (Tabulka 7) a zjistila tak hodnotu rotační bariéry, přibližně 77 kJ/mol.

Schéma 54

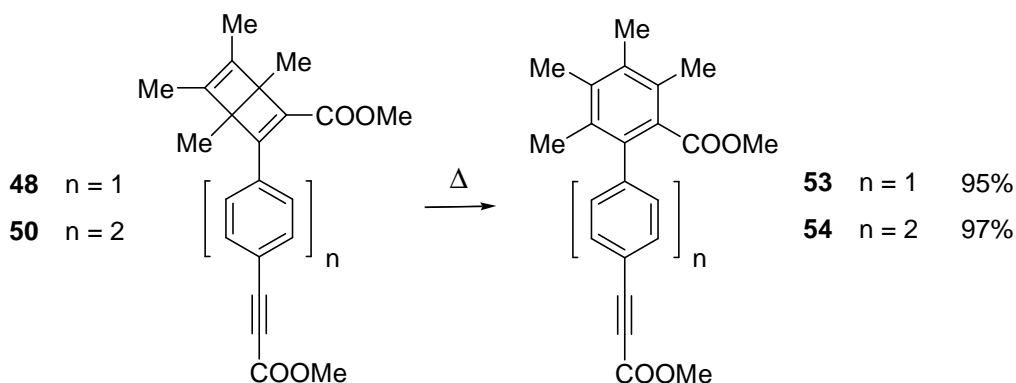


Tabulka 7

| teplota/°C | $\Delta\delta$ |
|------------|----------------|
| 15 | 0.01 |
| 25 | 0.0098 |
| 65 | 0.0049 |
| 68 | 0 |

Termálnímu přesmyku při teplotě 150 °C byly podrobeny i vedlejší produkty **48** a **50** (Schéma 55).⁴ Izolované výtěžky připravených polyaromatických sloučeniny byly pro sloučeninu **53** 95% a pro látku **54** 97%.

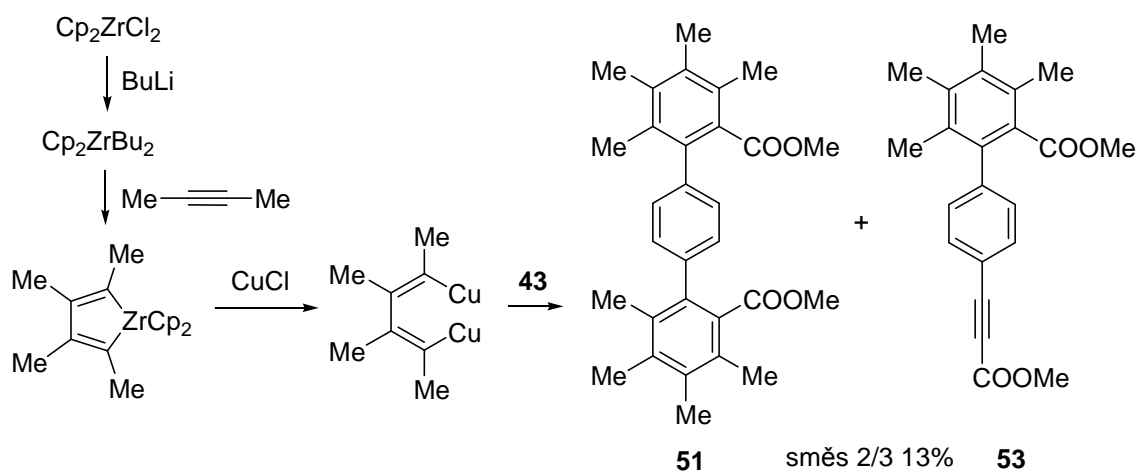
Schéma 55



4.3.3 Alternativní způsob syntézy substituovaných terfenylů a kvarterfenylů

V důsledku poměrně nízkých celkových výtěžků lineárních polysubstituovaných arenů vyzkoušela jsem také jinou, přímou metodu jejich přípravy za použití stejných výchozích látek. Nejprve jsem připravila Negishiho činidlo reakcí zirkonocendichloridu s 2 ekvivalenty *n*-BuLi v tetrahydrofuranu při $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, poté se při stejné teplotě přidaly do reakční směsi 2 ekvivalenty but-2-ynu a vznikl tak tetramethylzirkonacyklopentadien, k tomu se poté přidaly 2 ekvivalenty chloridu měďného a dipropynoát **43**.¹⁰ Reakční směs byla míchána za laboratorní teploty 2 dny. Výsledkem byla směs 2/3 pro **51/53** a výtěžek byl 13%, což bylo určeno pouze pomocí ^1H NMR (Schéma 56).

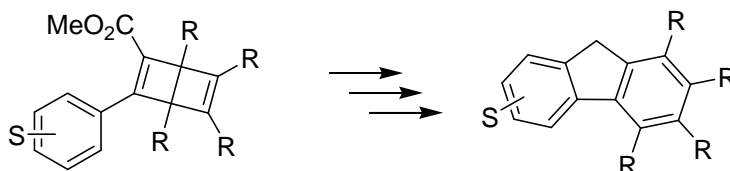
Schéma 56



4.4 Syntéza nesymetricky substituovaných fluorenů, fluorenů a jejich komplexů

Nesymetricky substituované fluoreny a fluorenony je možné použít jako substituované cyklopentadienylové ligandy pro přípravu různých komplexních sloučenin přechodných kovů.⁵⁰ Z tohoto hlediska mne proto zajímalo, zda by bylo možné pro syntézu substituovaných fluorenů využít Dewarových benzenů jako vhodných meziproduktů (Schéma 57). Předpokládala jsem, že vhodná volba substituce u výchozích arylpropynoátů povede k přípravě cílových látek, u kterých substituenty budou ovlivňovat vlastnosti cyclopentadienylového ligandu jak elektronickými, tak sterickými efekty.

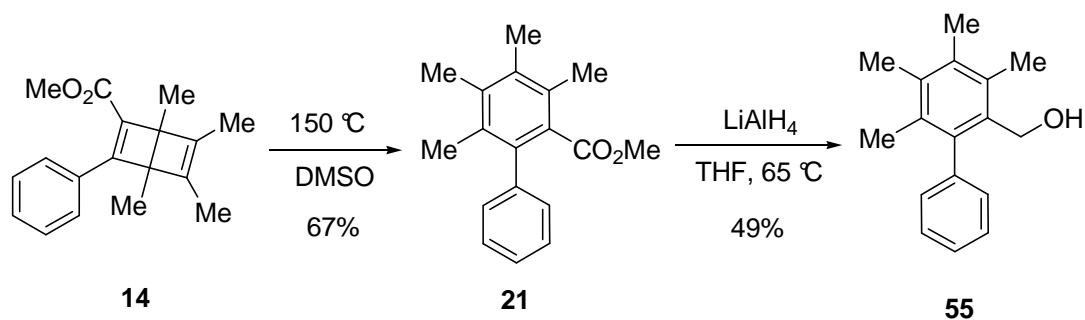
Schéma 57



4.4.1 Přímá syntéza fluorenů

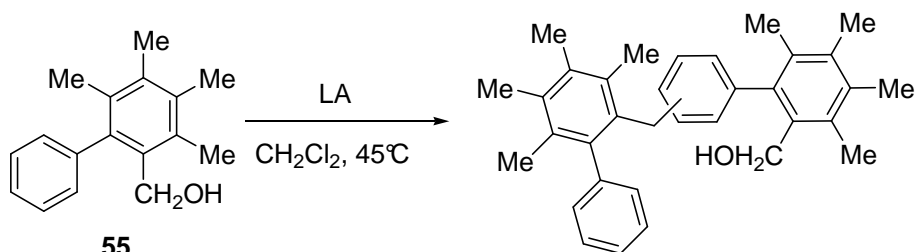
V prvním přiblížení jsem jako výchozí látku vybrala Dewarův benzen **14**. Jeho termický přesmyk při teplotě 150 °C v dimethylsulfoxidu po dobu asi 20 hodin poskytl substituovaný bifenyl **21** v izolovaném výtěžku 67%.¹⁸ Následná redukce v přítomnosti 9 ekvivalentů tetrahydridohlinitanu lithného v tetrahydrofuranu při teplotě 65 °C po dobu 4 hodin vedla ke vzniku substituovaného benzylalkoholu **55** v izolovaném výtěžku 49% (Schéma 58).⁵¹

Schéma 58



S takto připraveným alkoholem pak bylo provedeno několik pokusů o intramolekulární cyklizaci v přítomnosti různých Lewisových kyselin (Tabulka 8). Předpokládala jsem, že reakce Lewisovy kyseliny s benzylalkolem povede ke vzniku benzylového kationtu a následné intramolekulární elektrofilní substituci nesubstituovaného benzenového kruhu. Použití chloridu hlinitého bohužel nevedlo ke kýženému produktu, v reakční směsi byl nalezen pouze výchozí substituovaný benzylalkohol. Dále byl zkoušen trifluormethansulfonát bismutitý avšak namísto očekávaného fluorenu byla v reakční směsi nalezena pouze nedělitelná směs produktů intermolekulárních reakcí: pravděpodobně dimerů a také trimerů (Schéma 59), jejichž struktura byla navržena pomocí NMR a MS analýz.⁵² Pokoušela jsem se jejich tvorbu potlačit za podmínek většího zředění ($1\text{mg}/1\text{ml}$), ale výsledkem byla ta samá směs produktů. Následně byl vyzkoušen komplex fluoridu boritého s etherem, ale výsledná směs opět obsahovala jen nedělitelnou směs produktů intermolekulárních reakcí.

Schéma 59



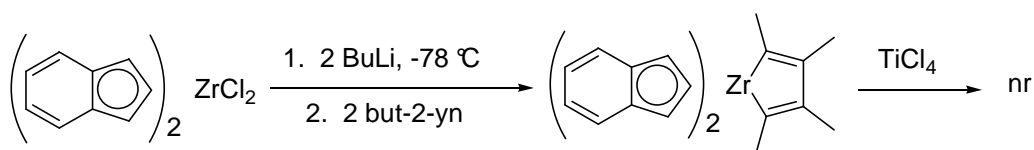
Tabulka 8

| Lewisova kyselina | koncetrace | produkty |
|------------------------------------|------------|-------------------|
| Bi(OTf) ₃ | 10mg/1ml | směs ^a |
| Bi(OTf) ₃ | 1mg/1ml | směs ^a |
| AlCl ₃ | 10mg/1ml | 0 |
| BF ₃ ·Et ₂ O | 10mg/1ml | směs ^a |

^a směs dimeru a trimeru

Dále jsem provedla pokus o nezávislou syntézu nesymetricky substituovaného fluorenu pomocí metody založené na publikovaném postupu využívajícího zirkoniovou chemii.⁵³ Jako výchozí látka byl použit bis(indenyl)zirkonocen. Přidáním 2 ekvivalentů *n*-BuLi při teplotě -78 °C byl připraven dibutylový derivát, ke kterému pak byly přidány 2 ekvivalenty but-2-ynu za vzniku příslušného zirkonacyklopentadienu. Nakonec byl do reakční směsi přidán roztok chloridu titaničitého, jehož účinkem mělo dojít ke skeletálnímu přesmyku a vzniku fluorenu. Bohužel očekávaný fluoren nebyl v reakční směsi nalezen (Schéma 60).

Schéma 60

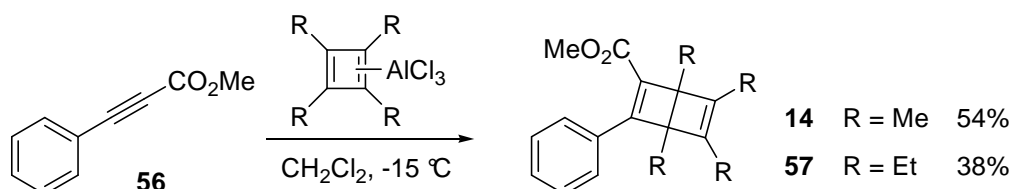


4.4.2 Syntéza fluorenů intramolekulární Friedel-Craftsovou acylací bifenyلكarboxylových kyselin

Protože pokus o přímou syntézu fluorenů nebyl úspěšný, rozhodla jsem se zkusit přípravu fluorenů a jejich následnou redukcí získat odpovídající fluoreny. Jako dvě modelové sloučeniny jsem zvolila Dewarovy benzeny s různě substituovanými bicyckými systémy. Připravila jsem již dříve zmiňovaný Dewarův benzen **14** reakcí methyl-fenylpropynoátu s tetramethylcyklobutadienovým komplexem chloridu hlinitého v izolovaném výtěžku 54%.¹¹

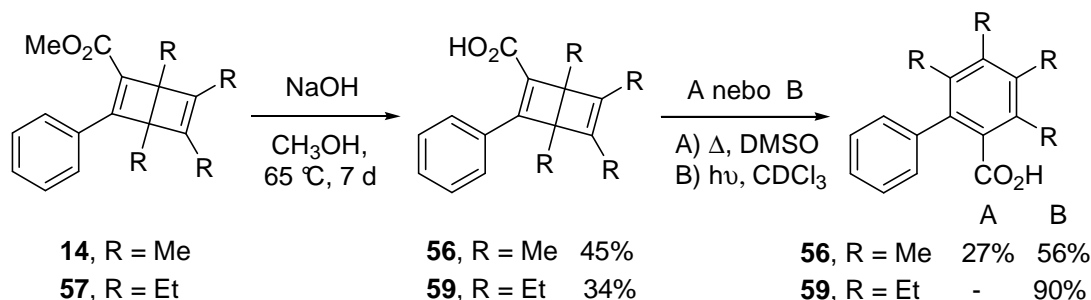
Druhý derivát **57** byl připraven reakcí tetraethylcyklobutadienového komplexu chloridu hlinitého s methyl-fenylpropynoátem **56** při teplotě $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ v dichlormethanu v izolovaném výtěžku 38% (Schéma 61).

Schéma 61



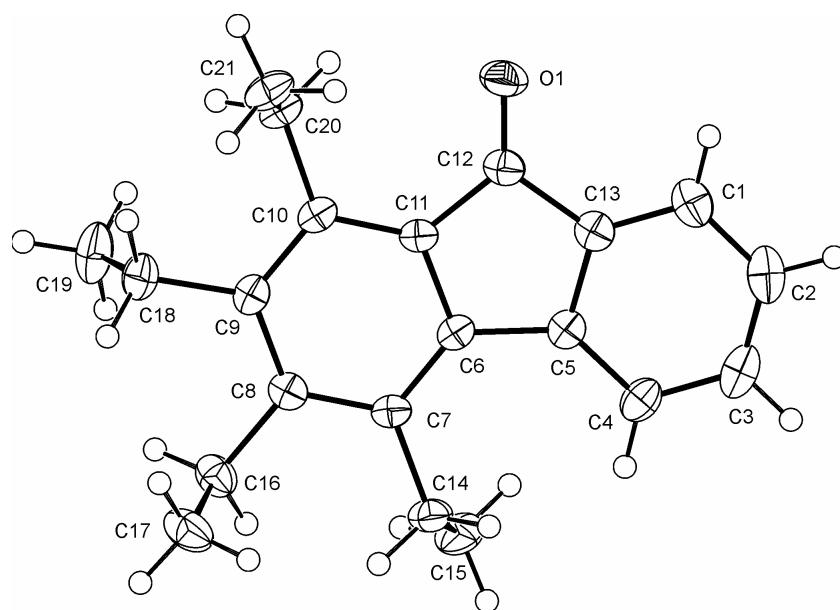
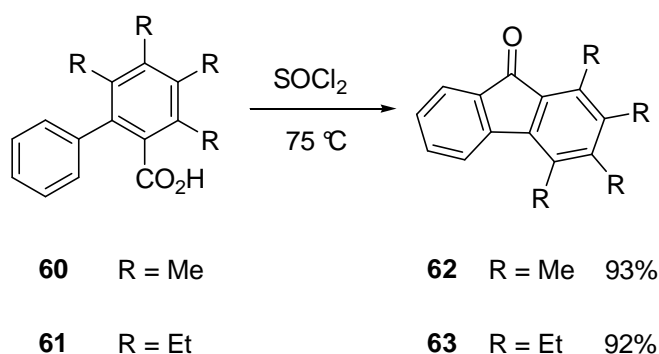
Dewarovy benzeny **14** a **57** byly hydrolyzovány v přítomnosti hydroxidu sodného v methanolu po dobu přibližně jednoho týdne při teplotě $65\text{ }^{\circ}\text{C}$.¹⁸ Izolované výtěžky odpovídajících karboxylových kyselin **58** a **59** byly 45% a 34%. Takto připravené karboxylové kyseliny byly podrobeny přesmyku na odpovídající substituované bifenyلكarboxylové kyseliny. V případě kyseliny **58** jsem se pokoušela o termický přesmyk v dimethylsulfoxidu při $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.⁴ Reakce probíhala přes týden a izolovaný výtěžek přesmyknuté karboxylové kyseliny **60** byl velmi nízký, pouze 27%. Proto jsem se pokusila o fotochemický přesmyk při 254 nm v CDCl_3 pro obě kyseliny **58** a **59** (Schéma 62).²³ V těchto případech již přesmyk na odpovídající bifenyلكarboxylové kyseliny proběhl velmi dobře v průběhu 24 hodin. Izolované výtěžky substituovaných bifenyلكarboxylových kyselin **60** a **61** byly 56% a 90%. V případě kyseliny **60** pak byla z reakční směsi nazpět izolována též výchozí látka **58**.

Schéma 62



Takto připravené bifenyylkarboxylové kyseliny byly zahřívány v čistém thionylchloridu na teplotu 75 °C (Schéma 63). Původně jsem předpokládala vznik chloridů těchto kyselin, které pak měly být podrobeny Friedel-Craftsově intramolekulární acylaci v přítomnosti Lewisovské kyseliny. K mému překvapení jsem však z reakčních směsí izolovala ve vysokých výtěžcích rovnou příslušné fluorenony. Reakcí kyseliny **60** byl získán 1,2,3,4-tetramethyl-9*H*-fluoren-9-on **62** v 93% a reakcí kyseliny **61** byl získán 1,2,3,4-tetraethyl-9*H*-fluoren-9-on **63** v 92%. V případě připraveného fluorenonu **63** byly rekrystalizací z hexanu získány krystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu, která potvrdila předpokládanou strukturu. (Obrázek 9).

Schéma 63

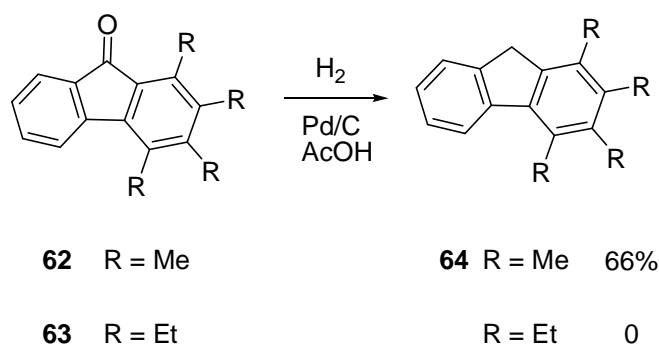


Obrázek 9. ORTEP diagram fluorenonu **63**.

4.4.3 Příprava nesymetricky substituovaných fluorenů redukcí fluorenonů

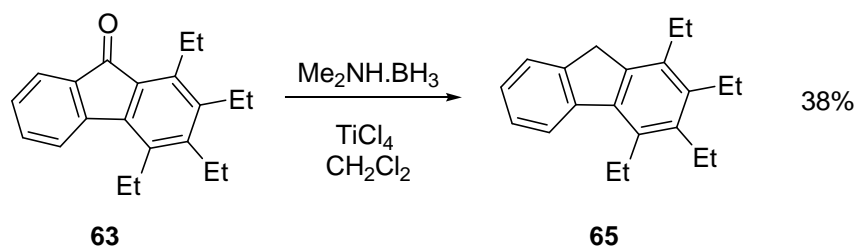
Metod pro redukci karbonylové skupiny je mnoho. Jako první metodu jsem zkoušela běžně používanou metodu založenou na modifikované Kižněr-Wolfově reakci mého fluorenonu **62** s fenyldiazinem a následné redukci tetrahydridoboritanem sodným.⁵⁴ Tyto pokusy nebyly úspěšné, proto jsem se pokusila o další metodu redukce z oblasti klasické organické syntézy. Jako úspěšná se projevila katalytická hydrogenace na palladiu v kyselině octové.⁵⁵ Z fluorenonu **62** byl připraven 1,2,3,4-tetramethyl-9*H*-fluoren **64** v izolovaném výtěžku 66% (Schéma 64). Na druhou stranu je nutné poznamenat, že v případě fluorenonu **63** takto prováděná hydrogenace nebyla úspěšná. Je možné, že redukce nemohla proběhnout díky většímu sterickému bránění objemnějších ethylových skupin.

Schéma 64



Redukce fluorenonu **63** na odpovídající fluoren **65** byla proto provedena komplexem boranu s dimethylaminem v přítomnosti chloridu titaničitého (Schéma 65).⁵⁶ Izolovaný výtěžek 1,2,3,4-tetraethyl-9*H*-fluorenu **65** byl 38%.

Schéma 65



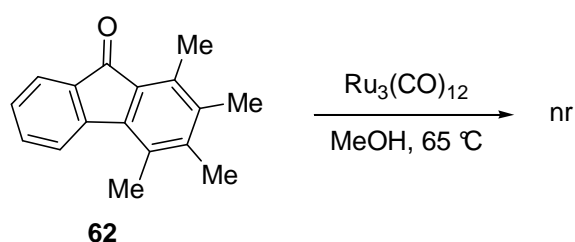
4.4.4 Pokusy o přípravu komplexů připravených fluorenonů a fluorenů

Fluorenony a fluoreny jsou všestranné ligandy, které je možné uplatnit v syntéze různých komplexů přechodných kovů.⁵⁰ Je možné komplexovat sloučeniny přechodných kovů buď k benzenovému kruhu nebo k cyklopentadienylovému aniontu, který je získán z cyklopentadienu reakcí s bází.

4.4.4.1 Komplexy fluorenonů

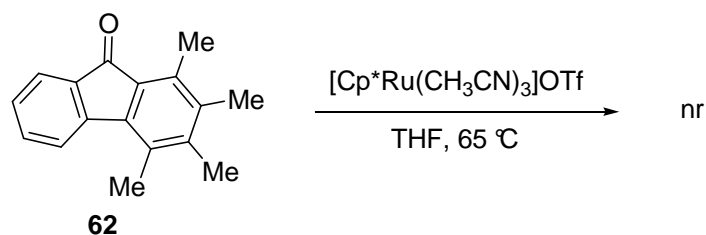
V případě fluorenonů jsem se pokoušela o přípravu komplexů ruthenia. Pokoušela jsem se o syntézu modifikovaného Shvovova katalyzátoru⁵⁷ reakcí fluorenonu **62** s dodekakarbyltrirutheniem v methanolu při teplotě 65 °C po dobu 40 hodin. V reakční směsi byl však nalezen pouze výchozí fluorenon (Schéma 66).

Schéma 66



Druhým pokusem pak byla reakce komplexu ruthenia s fluorenonem **62** v tetrahydrofuranu při 65 °C po dobu 5 hodin. V reakční směsi pak byl nalezen opět jen výchozí fluorenon **62** (Schéma 67).⁵⁸

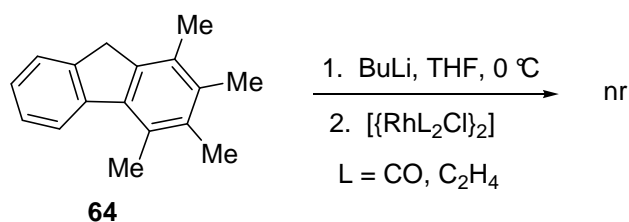
Schéma 67



4.4.4.2 Komplexy fluorenů

Nejdříve byl z fluorenu **64** reakcí s *n*-BuLi připraven cyklopentadienylový aniont, který se projevoval výrazným oranžovým zabarvením. Následně byl k této reakční směsi přidán jeden z komplexů rhodia (Schéma 68).⁵⁹ Ani v jedné z reakčních směsí nebyl nalezen očekávaný komplex a izolován byl pouze fluorenon **62**. Jedním z možných vysvětlení tohoto neúspěchu je nestabilita vznikajících komplexů.

Schéma 68



5. Experimentální část

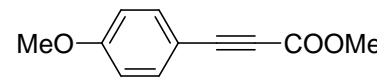
5.1 Obecné informace

AlCl_3 , but-2-yn, hex-3-yn, *n*-BuLi (1.6 M roztok v hexanu), propyn, trimethylsilylacetylen, komplex dimethylaminu s boranem, komplexy ruthenia a rhodia a sloučeniny **1**, **3**, **4**, **5**, **39**, **40** a **56** byly zakoupeny od firmy Sigma-Aldrich. THF bylo destilováno z benzofenonu a sodíku pod argonovou atmosférou. Dichlormethan byl destilován z CaH_2 pod argonovou atmosférou před jeho použitím.

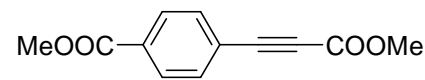
^1H NMR (400 nebo 300 MHz) a ^{13}C NMR (100 nebo 75 MHz) spektra byla získána na přístrojích *Varian UNITY INOVA 400*, *Varian VNMRs 300* a *Brucker Avance III*. Infračervená spektra byla naměřena na PE-640 Perkin-Elmer spektrometru. Hmotnostní spektra byla získána na ZAB-SEQ VG analytickém spektrometru. TLC byly prováděny na hliníkových destičkách Merck Silica Gel 60 F_{254} a kolonové chromatografie byly prováděny na Fluka Silica Gel 60.

5.2 Příprava substituovaných arylpropynoátů.

Methyl (4-methoxyfenyl)-propynoát (2).

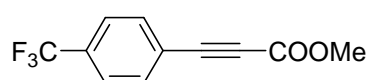
 K roztoku 4-ethynylanisolu **1** (0.94 g, 7.11 mmol) v suchém THF (8 mL) bylo přidáno *n*-BuLi (4.9 mL, 1.6M roztok v hexanu, 7.8 mmol) při -78°C a reakční směs byla nechána ohřát na laboratorní teplotu v průběhu 1 hodiny, poté byla opět ochlazená na -78°C a methyl chlorformiát (0.66 mL, 8.53 mmol) byl přikapán. Směs byla míchána 1 hodinu při -78°C , následně ohřáta na laboratorní teplotu a ponechána míchat přes noc. Reakce byla ukončena přidáním 3M HCl a extrahována hexanem (3×10 mL). Organické frakce byly sušeny nad MgSO_4 a rozpouštědla byla odpařena za sníženého tlaku. Kolonová chromatografie na silikagelu (4/1 hexan/EtOAc) poskytla 1.1 g (82%) produktu jako bílé pevné látky: $t_{\text{b}} 42^\circ\text{C}$ (hexan); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 3.83 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 6.89 (dt, $J = 2.1, 9.5$ Hz, 2H), 7.54 (dt, $J = 2.1, 9.5$ Hz, 2H); Spektrální data souhlasí s dříve publikovanými výsledky.⁶⁰

Methyl [4-(methylkarboxy)fenyl]-propynoát (6).

 K roztoku methyl-4-ethynylbenzoátu **3** (0.64 g, 4.0 mmol) v suchém THF (5 mL) bylo přidáno LDA (2.5 mL, 1.8M roztok heptanu/THF/ethylbenzenu, 4.4 mmol) při -78°C a reakční směs byla míchána po

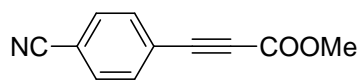
dobu 1 hodiny při -78 °C, poté byl přidán methyl chlorformiát (0.4 mL, 4.795 mmol). Reakční směs byla míchána 1 hodinu při -78 °C, poté ohřáta na laboratorní teplotu, míchána přes noc, ukončena přidáním 3M HCl a extrahována hexanem (3×10 mL). Organické frakce byly sušeny nad MgSO₄ a rozpouštědla byla odpařena za sníženého tlaku. Kolonovou chromatografií na silikagelu (1/1 hexan/EtOAc) jsme získali 0.56 g (64%) produktu ve formě žluté pevné látky: bt 93 °C (hexan); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 3.86 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 7.65 (dt, *J* = 1.5, 8.7 Hz, 2H), 8.05 (dt, *J* = 1.5, 8.7 Hz, 2H).

Methyl (4-trifluoromethylfenyl)-propynoát (7).



K roztoku 4-ethynyl- α,α,α -trifluorotoluenu **4** (1.573 g, 9.25 mmol) v suchém THF (10 mL) bylo přidáno LDA (5.7 mL, 1.8M roztok v heptanu/THF/ethylbenzenu, 10.2 mmol) při -78 °C a směs byla míchána při -78°C 1 hodinu, poté byl přidán methyl chlorformiát (0.9 mL, 11.1 mmol). Reakční směs byla míchána 1 hodinu při -78 °C, poté byla ohřáta na laboratorní teplotu a míchána přes noc, ukončena byla přidáním 3M HCl a extrahována hexanem (3×10 mL). Organické frakce byly sušeny nad MgSO₄ a rozpouštědla byla odpařena za sníženého tlaku. Kolonovou chromatografií na silikagelu (7/1 hexan/diethylether) jsme získali 1.51 g (71%) produktu ve formě bezbarvé pevné látky: bt 45 °C (hexan); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 3.87 (s, 3H), 7.63-7.70 (m, 4H).

Methyl (4-kyanofenyl)-propynoát (8).

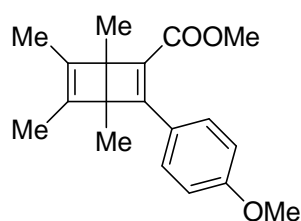


K roztoku of 4-ethynylbenzonitrilu **5** (1.905 g, 15 mmol) v suchém THF (15 mL) bylo přidáno LDA (9.2 mL, 1.8M roztok v heptanu/THF/ethylbenzenu, 16.5 mmol) při -78 °C a reakční směs byla míchána při -78°C 1 hodinu, poté byl přidán methyl chlorformiát (1.4 mL, 18 mmol). Reakční směs byla míchána 1 hodinu při -78 °C, poté ohřáta na laboratorní teplotu, míchána přes noc a poté ukončena přidáním 3M HCl a extrahována hexanem (3×15 mL). Organické frakce byly sušeny nad MgSO₄ a rozpouštědla byla odpařena za sníženého tlaku Kolonovou chromatografií na silikagelu (7/1 hexan/EtOAc) bylo získáno 1.5 g (54%) produktu ve formě bílé pevné látky: bt. 108 °C (hexan); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 3.87 (s, 3H), 7.65-7.71 (m, 4H).

5.3 Syntéza fenyl Dewarových benzenů

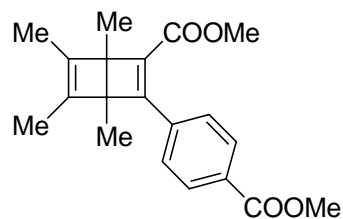
Obecný postup pro přípravu Dewarových benzenů. Roztok 2-butyne (196 μ L, 2.5 mmol) byl přidán k míchané suspenzi práškového bezvodého AlCl_3 (166 mg, 1.25 mmol) v suchém dichlormethanu (3 mL) při -15°C . Ke vznikajícímu komplexu byl přidán 4-substituovaný arylpropynoát (1 mmol) při -15°C . Po 2 hodinách míchání při -15°C DMSO (450 μ L) bylo přidáno. Reakční směs byla nalita na drcený led a extrahována hexanem (3×10 mL). Organické frakce byly sušeny nad MgSO_4 . Rozpouštědla byla odpařena za sníženého tlaku a kolonovou chromatografií na silikagelu byly získány produkty.

Methyl 1,4,5,6-tetramethyl-3-(4'-methoxyfenyl)-bicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát (9).



Methyl-(4-methoxyfenyl)propynoát **2** (190 mg, 1 mmol) byl použit v reakci. Kolonovou chromatografií na silikagelu (7/1 hexan/EtOAc) bylo získáno 145 mg (49%) produktu ve formě bílé pevné látky: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.30 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 6.92 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 7.95 (d, $J = 1.33$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 10.87, 10.90, 11.11, 11.38, 50.87, 53.92, 54.97, 55.28, 113.69, 126.30, 131.05, 141.23, 145.96, 160.60, 164.98, 165.03; IR (CHCl_3) ν 3010, 2952, 2858, 2842, 1692, 1602, 1505, 1441, 1373, 1254, 1167, 1032, 843 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 298 (53), 283(10), 267 (100), 252 (55), 237 (25), 224 (47), 209 (45), 193 (23), 179 (30), 165 (40), 152 (25), 141 (18), 128 (20), 115 (30), 91 (32), 81 (16), 73 (79), 59 (44); HRMS spočteno pro $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 298.15690, nalezeno 298.15726.

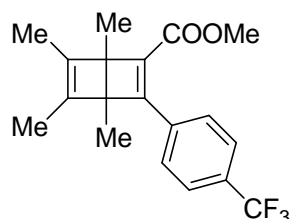
Methyl 1,4,5,6-tetramethyl-3-[4'-(methylkarboxy)fenyl]-bicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát (10).



Methyl-[4-(methylkarboxy)fenyl]propynoát **6** (218 mg, 1 mmol) byl použit při této reakci. Kolonovou chromatografií na silikagelu (7/1 hexan/EtOAc) bylo získáno 128 mg (39%) produktu ve formě žluté kapaliny: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.33 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.66 (q, $J = 1.3$ Hz, 3H), 1.73 (q, $J = 1.3$ Hz, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 7.99 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.05 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 10.59, 10.96, 11.06, 51.15, 52.12, 54.62, 55.28, 128.89, 129.52, 130.31, 137.05, 139.89, 141.46, 145.54, 163.54, 164.40, 166.66; IR (CHCl_3) ν 2953, 2920, 2862, 1729, 1707,

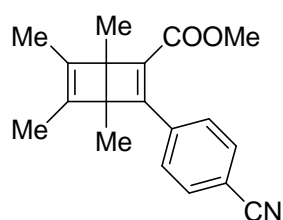
1609, 1562, 1431, 1373, 1283, 1206, 1115, 1068, 1017, 869, 767, 705 cm^{-1} ; FAB-MS m/z (%) 325 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 35), 315 (22), 295 (86), 283 (22), 267 (25), 251 (23), 236 (26), 221 (19), 207 (28), 193 (36), 179 (36), 163 (100), 107 (32), 91 (42), 81 (27), 69 (38), 59 (67), 55 (61); HRMS spočteno pro $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 327.15963, nalezeno 327.16099.

Methyl 1,4,5,6-tetramethyl-3-[4'-(trifluoromethyl)fenyl]-bicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát (11).



Methyl-(4-Trifluoromethylfenyl)propynoát **7** (228 mg, 1 mmol) byl použit v této reakci. Kolonovou chromatografií na silikagelu (7/1 hexan/EtOAc) bylo získáno 92 mg (27%) produktu ve formě bílé pevné látky: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.33 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.67 (přibližný t, $J = 1.2$ Hz, 3H), 1.74 (přibližný t, $J = 1.2$ Hz, 3H), 3.80 (s, 3H), 7.65 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 10.60, 10.98, 11.00, 11.07, 51.21, 54.66, 55.29, 124.00 (q, $J = 271$ Hz), 125.23 (q, $J = 3.8$ Hz), 129.20, 130.08, 130.75 (q, $J = 32.2$ Hz), 136.20, 139.96, 141.39, 145.62, 163.25, 164.40; IR (CHCl_3) ν 2993, 2949, 2928, 2906, 2859, 1704, 1609, 1431, 1406, 1326, 1286, 1264, 1203, 1123, 1068, 1017, 843, 792 cm^{-1} ; FAB-MS m/z (%) 335 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 43), 317 (24), 305 (100), 277 (25), 262 (31), 247 (32), 233 (17), 207 (18), 191 (21), 173 (48), 165 (32), 154 (22), 128 (22), 115 (27), 91 (43), 81 (34), 69 (53), 57 (63), 55 (97); HRMS spočteno pro $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}_2$ 335.12589, nalezeno 335.12654.

Methyl 1,4,5,6-tetramethyl-3-(4'-kyanofenyl)-bicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-carboxylát (12).



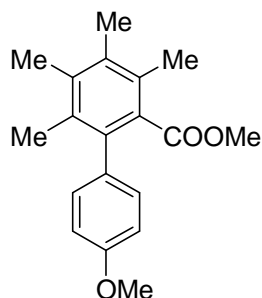
Methyl-(4-kyanofenyl)-propynoát **8** (171 mg, 1 mmol) byl použit v této reakci. Kolonovou chromatografií na silikagelu (7/1 hexan/EtOAc) bylo získáno 150 mg (51%) produktu ve formě bílé pevné látky: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.33 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.67 (přibližný d, $J = 1.2$ Hz, 3H), 1.73 (přibližný d, $J = 1.2$ Hz, 3H), 3.81 (s, 3H), 7.68 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.03 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 10.50, 10.95, 10.98, 11.04, 51.29, 54.78, 55.19, 112.22, 118.74, 129.31, 132.03, 136.90, 141.25, 141.30, 145.50, 162.57, 164.17; IR (CHCl_3) ν 3093, 3023, 3010, 2955, 2924, 2908, 2861, 2228, 1704, 1604, 1435, 1282, 1201, 1173, 1068, 851 cm^{-1} ; FAB-MS m/z (%) 316 ($\text{M}^+ - \text{H} + \text{Na}$, 18), 294 (38), 281 (14), 262 (100), 250 (21), 234 (17), 219 (34), 204 (38), 191 (23), 177 (19), 165 (16), 154 (57), 137 (30), 128 (13), 115 (20), 105 (13), 91

(28), 77 (26), 73 (38), 59 (35); HRMS spočteno pro $C_{19}H_{19}NO_2$ 294.14904, nalezeno 294.15014.

5.4 Příprava substituovaných bifenyľů termickým přesmykem Dewarových benzenů

Obecný postup přesmyku Dewarových benzenů na biaryly. *p*-Substituované biaryly byly získány termickým přesmykem odpovídajících Dewarových benzenů v DMSO (3 mL) při 150 °C po několik hodin (13-16 hodin) v závislosti na charakteru substituentů. Po ukončení reakce směs byla rozpuštěna ve vodě (20 mL) a produkt byl získán extrakcí hexanem (2×5 mL) a EtOAc (1×5 mL) a následně kolonovou chromatografií na silikagelu.

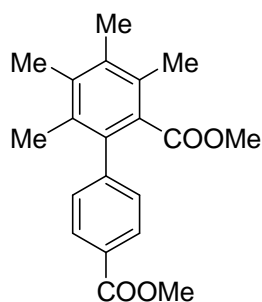
Methyl 3,4,5,6-tetramethyl-2-(4-methoxyfenyl)benzoát (16).



Methyl 1,4,5,6-tetramethyl-3-(4'-methoxyfenyl)-bicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát **9** (20 mg, 0.067 mmol) byl použit jako reaktant a kolonovou chromatografií na silikagelu (7/1 hexan/EtOAc) bylo získáno 15 mg (75%) produktu ve formě bílé pevné látky: bt. 95 °C(hexan); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ 2.02 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.27 (s, 6H), 3.46 (s, 3H), 3.83(s, 3H), 6.90 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.10 (d, J = 8.7 Hz, 2H) ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 16.77, 17.54,

17.68, 51.51, 55.15, 113.18, 129.15, 130.68, 132.52, 133.17, 134.44, 136.02, 136.57, 158.43, 171.06; IR (KBr) ν 2954, 2925, 2852, 1728, 1610, 1512, 1462, 1442, 1291, 1246, 1176, 1033, 833, 739 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 298 (M^+ 100), 267 (40), 252 (17), 237 (10), 224 (13), 209 (12), 165 (10), 149 (20), 97 (8), 71 (10), 57 (14), 43 (11); HRMS spočteno pro $C_{19}H_{22}O_3$ 298.15690, nalezeno 298.15782.

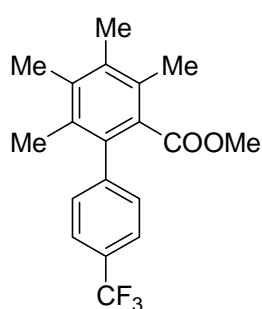
Methyl 3,4,5,6-tetramethyl-2-[4-(karboxymethyl)fenyl]benzoát (17).



Methyl 1,4,5,6-tetramethyl-3-[4'-(methylkarboxy)fenyl]-bicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát (34 mg, 0.10 mmol) byl použit jako reaktant a kolonovou chromatografií na silikagelu (2/1 hexan/EtOAc) získáno 22 mg (81%) produktu ve formě bílé pevné látky: bt. 136 °C (hexan); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ 1.99 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 7.27 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 8.04 (d, J = 8.1 Hz, 2H) ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 16.28, 16.72, 17.56, 17.72,

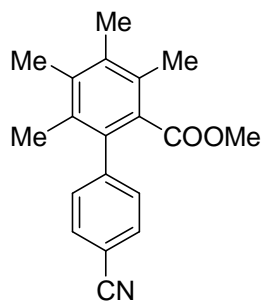
51.56, 52.08, 128.73, 129.13, 129.67, 129.76, 131.66, 132.37, 135.20, 135.45, 136.89, 145.46, 167.02, 170.59; IR (CHCl₃) ν 3021, 2952, 2929, 1723, 1609, 1438, 1290, 1178, 1114, 1010, 876 cm⁻¹; EI-MS m/z (%) 326 (M⁺ 100), 295 (46), 279 (8), 251 (13), 235 (23), 207 (10), 193 (12), 178 (10), 132 (10), 110 (7); HRMS spočteno pro C₂₀H₂₂O₄ 326.15181, nalezeno 326.15050.

Methyl 3,4,5,6-tetramethyl-2-(4-trifluormethylfenyl)benzoát (18).



Methyl 1,4,5,6-tetramethyl-3-[4'-(trifluormethyl)fenyl]-bicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát **11** (32 mg, 0.095 mmol) byl použit jako reaktant a kolonovou chromatografií na silikagelu (2/1 hexan/EtOAc) bylo získáno 30 mg (94%) produktu ve formě bílé pevné látky: bt. 93 °C (hexan); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ 1.99 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.28 (s, 6H), 3.42 (s, 3H), 7.31 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (125.7 MHz, CDCl₃) δ 16.28, 16.72, 17.56, 17.73, 51.53, 124.25 (q, J = 270 Hz), 124.76 (q, J = 3.7 Hz), 129.17 (q, J = 32.2 Hz), 129.72, 130.08, 131.75, 135.03, 135.35, 136.94, 144.25, 170.56; IR (CHCl₃) ν 3005, 2952, 2926, 2855, 1726, 1618, 1434, 1324, 1296, 1202, 1170, 1130, 1065, 1048, 1011, 871, 833 cm⁻¹; EI-MS m/z (%) 336 (M⁺ 100), 317 (8), 305 (83), 277 (10), 261 (14), 247 (13), 235 (9), 207 (8), 192 (8), 178 (10), 165 (6); HRMS spočteno pro C₁₉H₁₉F₃O₂ 336.13372, nalezeno 336.13440.

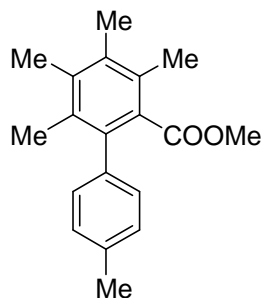
Methyl 3,4,5,6-tetramethyl-2-(4-kyanofenyl)benzoát (19).



Methyl 1,4,5,6-tetramethyl-3-(4'-kyanofenyl)-bicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát **12** (0.038g, 0.13 mmol) byl použit jako reaktant na kolonovou chromatografií na silikagelu (7/1 hexan/EtOAc) bylo získáno 30 mg (79%) produktu ve formě bílé pevné látky: bt 142 °C (hexan); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 1.97 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.28 (s, 6H), 3.43 (s, 3H), 7.10 (dt, J = 8.54, 1.53 Hz, 2H), 7.67 (dt, J = 8.54, 1.53 Hz, 2H); ¹³C NMR (125.7 MHz, CDCl₃) δ 16.28, 16.68, 17.57, 17.71, 51.61, 110.85, 118.82, 129.89, 130.48, 131.39, 131.62, 132.13, 134.51, 135.67, 137.05, 145.55, 170.36; IR (CHCl₃) ν 3022, 3012, 2951, 2928, 2871, 2231, 1725, 1608, 1572, 1503, 1435, 1399, 1386, 1320, 1292, 1201, 1175, 1046, 1010, 948, 918, 870, 831 cm⁻¹; EI-MS m/z

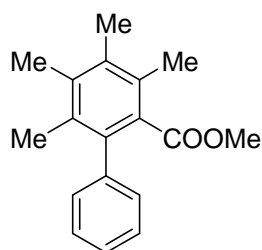
(%) 293 (M^+ 100), 262 (86), 234 (11), 218 (20), 204 (25), 190 (11), 149 (40), 83 (8), 69 (11), 57 (15), 43 (18); HRMS spočteno pro $C_{19}H_{19}NO_2$ 293.14158, nalezeno 293.14114.

Methyl 3,4,5,6-tetramethyl-2-(4-methylphenyl)benzoát (20).



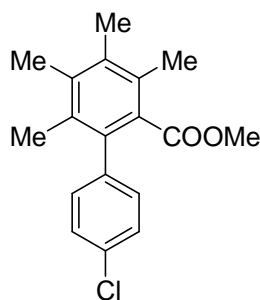
Methyl 1,4,5,6-tetramethyl-3-(4'-methylphenyl)-bicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát **13** (55 mg, 0.19 mmol) byl použit jako reaktant a kolonovou chromatografií na silikagelu (2/1 hexan/diethylether) bylo získáno 40 mg (73%) produktu ve formě pevné bílé látky: bt. 106 °C (hexan); 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ 2.01 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 2.26 (s, 6H), 2.37 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 7.06 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.14-7.16 (m, 2H); ^{13}C NMR (125.7 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) δ 16.20, 16.74, 17.55, 17.71, 21.20, 51.43, 128.47, 129.17, 129.42, 132.25, 132.94, 134.42, 136.33, 136.39, 136.57, 137.20, 171.01; IR ($CHCl_3$) ν 3010, 2951, 2925, 2871, 2857, 1723, 1514, 1434, 1382, 1321, 1294, 1202, 1177, 1046, 1010 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 282 (M^+ 100), 251 (64), 235 (25), 223 (10), 208 (14), 193 (16), 178 (9), 165 (7), 141 (7); HRMS spočteno pro $C_{19}H_{22}O_2$ 282.16198, nalezeno 282.16120.

Methyl 3,4,5,6-tetramethyl-2-(4-fenyl)benzoát (21).



Methyl 1,4,5,6-tetramethyl-3-fenyl-bicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát **14** (100 mg, 0.37 mmol) byl použit jako reaktant a kolonovou chromatografií na silikagelu (4/1 hexan/EtOAc) bylo získáno 67 mg (67%) produktu ve formě bíle pevné látky: bt. 74 °C(hexan); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ 2.00 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.26 (d, J = 2.0 Hz, 6H), 3.40 (s, 3H), 7.16-7.19 (m, 2H), 7.27-7.36 (m, 3H); ^{13}C NMR (125.7 MHz, $CDCl_3$) δ 16.20, 16.71, 17.53, 17.69, 51.40, 126.83, 127.73, 129.27, 129.56, 132.04, 132.79, 134.57, 136.42, 136.62, 140.27, 170.87; IR ($CHCl_3$) ν 3106, 3082, 3058, 3024, 3011, 2949, 2928, 2870, 1726, 1435, 1384, 1321, 1294, 1205, 1176, 1048, 1011, 915, 859, 812 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 268 (M^+ 100), 237 (74), 221 (10), 209 (10), 193 (18), 192 (19), 179 (21), 165 (8); HRMS spočteno pro $C_{18}H_{20}O_2$ 268.14633, nalezeno 268.14578.

Methyl 3,4,5,6-tetramethyl-2-(4-chlorfenyl)benzoát (22).

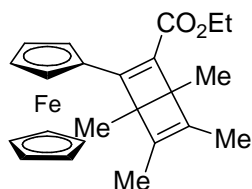


Methyl 1,4,5,6-tetramethyl-3-(4'-chlorfenyl)-bicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát **15** (66 mg, 0.22 mmol) byl použit jako reaktant a kolonovou chromatografií na silikagelu (4/1 hexan/EtOAc) bylo získáno 50 mg (76%) produktu ve formě bílé pevné látky: bt. 86 °C (hexan); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ 1.99 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 2.27 (s, 6H), 3.46 (s, 3H), 7.11-7.13 (m, 2H), 7.32-7.34 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 16.27, 16.75, 17.57, 17.70, 51.60, 128.03, 129.475, 131.00, 132.02, 132.68, 132.91, 135.02, 135.08, 136.80, 138.72, 170.73; IR (CHCl₃) ν 3025, 3009, 2950, 2926, 1724, 1652, 1493, 1436, 1392, 1321, 1294, 1201, 1175, 1091, 1048, 1017, 919, 868, 823 cm⁻¹; EI-MS m/z (%) 302 (M⁺ 100), 271 (74), 235 (23), 208 (15), 193 (16), 178 (13), 165 (8), 89 (7); HRMS spočteno pro C₁₈H₁₉ClO₂ 302.10736, nalezeno 302.10859.

5.5 Syntéza konjugátů Dewarových benzenů s ferrocenem

Obecný postup přípravy Dewarových benzenů. But-2-yn (100 μL, 1.2 mmol) byl přidán k míchané suspenzi práškového bezvodého AlCl₃ (84 mg, 0.55 mmol) v suchém dichlormethanu (3 mL) při -15 °C. Ke vznikajícímu komplexu byl přidán substituovaný ferrocen (0.5 mmol). Po 2 hodinách míchání při -15 °C DMSO (230 μL) bylo přidáno. Reakční směs pak byla nalita na drcený led a extrahována diethyletherem (3 × 5 mL). Kombinované organické vrstvy byly sušeny nad MgSO₄. Rozpouštědla byla odstraněna odpařením a kolonovou chromatografií jsme získali očekávaný produkt.

Ethyl-2-ferrocenyl-1,4,5,6-tetramethylbicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát (34).



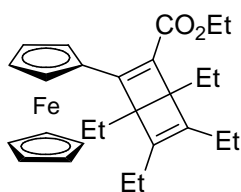
Ethyl-(1-ferrocenyl)propynoát **23** (165mg, 0.59 mmol) byl použit v této reakci. Kolonovou chromatografií na silikagelu (39/1 hexan/EtOAc) bylo získáno 120 mg (31%) produktu ve formě červené pevné látky tt 107°C (methanol): ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 1.05 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.29 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.63 (bs, 3H), 1.70 (bs, 3H), 4.04 (s, 5H), 4.10-4.14 (m, 2H), 4.18-4.22 (m, 2H), 5.05-5.5.12 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆) δ 11.60, 11.76, 12.06, 12.51, 15.23, 55.70, 56.19, 59.95, 70.33, 70.77, 71.30, 71.53, 72.31, 77.44, 133.62, 142.47, 145.83, 164.72, 167.60; IR (DRIFT, KBr) ν 3118, 3109, 3097, 2981, 2969, 2946, 2914, 2856, 1687, 1614, 1481, 1452, 1440, 1362, 1298, 1271, 1240, 1213, 1181, 1097, 1033, 1001, 960,

821, 794 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 390 (M^+ , 56), 281 (100), 249 (7), 195 (16), 179 (10), 165 (20), 121 (10), 56 (7); HRMS spočteno pro $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{FeO}_2$ 390.12822, nalezeno 390.12771.

Tab. 8. Krystalografické parametry pro Dewarův benzen **34**.

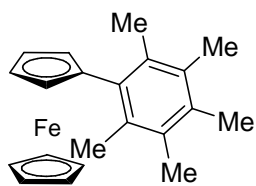
| Krystalová data | |
|---|--|
| Molekulový vzorec: | $C_{23}H_{26}FeO_2$ |
| Molární hmotnost | 390.29 |
| Experimentální teplota | 150.0(2) K |
| Vlnová délka záření | 0.71073 Å |
| Krystalová soustava | triklinická |
| Prostorová grupa | P-1 (č. 2) |
| Rozměry elementární buňky | $a = 7.3695(2)$ Å |
| | $b = 10.1814(5)$ Å |
| | $c = 13.4315(6)$ Å |
| | $\alpha = 89.394(2)^\circ$ |
| | $\beta = 86.159(3)^\circ$ |
| | $\gamma = 75.385(3)^\circ$ |
| | |
| Objem elementární buňky | $V = 972.97(7)$ Å ³ |
| Počet vzorcových jednotek | 2 |
| Vypočtená hustota | 1.332 g mL ⁻³ |
| Absorbční koeficient | 0.788 mm ⁻¹ |
| Rozměr krystalu | 0.08 × 0.18 × 0.37 mm ³ |
| Rozsah hkl naměřených dat | $2\theta \leq 55.0$ - 55.2° |
| Počet naměřených reflexí | 14778 reflexí |
| Počet symetrických nezávislých reflexí | 4282 reflexí |
| R_{int} | 3.6% |
| Faktor shody $I > 2\sigma(I)$ | $R_1 = 0.0448$, $wR_2 = 0.0800$ |
| Maximální velikost maxim na mapě diferenční elektronové hustoty | 0.47 e Å ⁻³ / -0.43 e Å ⁻³ |

Ethyl-2-ferrocenyl-1,4,5,6-tetraethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2karboxylát (35).



Ethyl-(1-ferrocenyl)propynoát **23** (165 mg, 0.59 mmol) byl použit do reakce. Kolonovou chromatografií (7/1 hexan/EtOAc) bylo získáno 70 mg (17%) produktu jako červeného oleje: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ 0.99 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.06-1.15 (m, 12H), 2.01-2.32 (m, 8H), 4.09 (s, 5H), 4.10-4.23 (m, 4H), 4.95 (bs, 1H), 5.30 (bs, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6) δ 11.65, 12.02, 13.33, 13.91, 15.20, 21.65, 22.10, 22.17, 22.83, 59.91, 61.40, 62.47, 70.62, 70.93, 70.98, 71.45, 72.57, 77.69, 132.60, 146.56, 150.25, 164.63, 167.67; IR (ATR, Ge) ν 3100, 2965, 2932, 2875, 2851, 1694, 1616, 1455, 1377, 1296, 1231, 1189, 1153, 1105, 1075, 1024, 1003 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 446 (M^+ 98), 400 (5), 351 (7), 337 (100), 233 (7), 205 (18), 193 (8), 179 (10), 149 (9), 121 (9), 91 (6), 57 (17), 41 (9); HRMS spočteno pro $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{FeO}_2$ 446.19082, nalezeno 446.19016.

Pentamethylfenylferrocen (36).

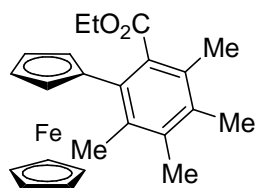


Methylethynylferrocen **24** (112 mg, 0.5 mmol) byl použit jako reaktant. Chromatografií na TLC desce (90/10 hexan/EtOAc) jsme získali 25 mg (15%) produktu jako oranžové pevné látky bt 131-133°C (methanol): ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ 2.14 (bs, 9H), 2.50 (s, 6H), 4.03 (s, 5H), 4.13-4.14 (m, 2H), 4.17-4.17 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6) δ 17.75, 17.87, 20.99, 67.90, 70.72, 73.62, 90.32, 133.53, 133.88, 133.96, 134.21; IR (DRIFT, KBr) ν 3103, 3092, 2984, 2923, 2854, 1449, 1412, 1383, 1171, 1104, 1052, 1029, 1000 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 332 (M^+ 100), 317 (47), 302 (8), 264 (11), 211 (25), 196 (30), 181 (46), 165 (49), 152 (17), 141 (12), 128 (12), 121 (90), 115 (12), 91 (10), 77 (8), 56 (40), 41 (17); HRMS spočteno pro $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Fe}$ 332.12274, nalezeno 332.12366.

5.6 Termický přesmyk konjugátů Dewarových benzenů s ferroceny

Obecný postup pro termický přesmyk konjugátů Dewarových benzenů s ferrocenem na arylferroceny. Dewarův benzen (0.05 mmol) byl rozpuštěn v THF (3 mL) spolu s 1-butyl-2,3-dimethylimidazolinium tetrafluoroborátem (100 μL) a reakční směs byla ozařována v mikrovlnném reaktoru 6 hodin (teplota dosáhla 170 °C a tlak 16 bar). Kolonovou chromatografií jsme posléze získali arylferrocenové deriváty.

Ethyl-2-ferrocenyl-3,4,5,6-tetramethylbenzoát (37).

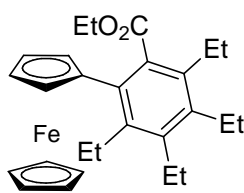


Ethyl-2-ferrocenyl-1,4,5,6-tetramethylbicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát **34** (25 mg, 0.064 mmol) byl použit v reakci. Kolonovou chromatografií na silikagelu (9/1 hexan/EtOAc) jsme získali 20 mg (80%) produktu jako žluté pevné látky bt 156-158°C (methanol): ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ 0.93 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.95, 2.07, 2.26, 2.70, 3.96 (s, 5H), 4.02-4.08 (m, 4H), 4.43 (bs, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6) δ 14.82, 16.98, 17.50, 18.27, 18.99, 61.14, 68.47, 70.46, 71.58, 89.27, 131.00, 131.63, 133.68, 134.50, 136.49, 137.38, 172.36; IR (DRIFT, KBr) ν 3091, 2972, 2917, 2891, 2848, 1718, 1471, 1439, 1384, 1305, 1279, 1183, 1102, 1044, 1027, 1000, 884 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 390 (M^+ 100), 361 (13), 345 (10), 316 (8), 295 (9), 281 (77), 249 (10), 224 (8), 195 (32), 179 (28), 165 (55), 152 (15), 141 (10), 121 (26), 69 (7), 56 (15), 41 (10); HRMS spočteno pro $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{FeO}_2$ 390.12822, nalezeno 390.12861.

Tab. 9. Krystalografické parametry pro fenylferrocen **37**.

| Krystalová data | |
|---|--|
| Molekulový vzorec: | $C_{23}H_{26}FeO_2$ |
| Molární hmotnost | 390.29 |
| Experimentální teplota | 150.0(2) K |
| Vlnová délka záření | 0.71073 Å |
| Krystalová soustava | monoklinická |
| Prostorová grupa | $P2_1/c$ (č. 14) |
| Rozměry elementární buňky | $a = 14.9261(5)$ Å |
| | $b = 7.3837(2)$ Å |
| | $c = 18.0000(6)$ Å |
| | $\beta = 128.3970(5)^\circ$ |
| Objem elementární buňky | $V = 1890.3(1)$ Å ³ |
| Počet vzorcových jednotek | 4 |
| Vypočtená hustota | 1.371 g mL ⁻³ |
| Absorbční koeficient | 0.812 mm ⁻¹ |
| Rozměr krystalu | 0.05 × 0.1 × 0.55 mm ³ |
| Rozsah hkl naměřených dat | $2\theta \leq 55.0\text{--}55.2^\circ$ |
| Počet naměřených reflexí | 26499 reflexí |
| Počet symetrických nezávislých reflexí | 3694 reflexí |
| R_{int} | 4.0% |
| Faktor shody $I > 2\sigma(I)$ | $R_1 = 0.0375$, $wR_2 = 0.0740$ |
| Maximální velikost maxim na mapě diferenční elektronové hustoty | 0.37 e Å ⁻³ / -0.49 e Å ⁻³ |

Ethyl-2-ferrocenyl-3,4,5,6-tetraethylbenzoát (38).

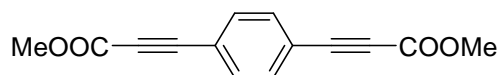


Ethyl-2-ferrocenyl-1,4,5,6-tetraethylbicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát **35** (25 mg, 0.056 mmol) byl použit v reakci. Kolonovou chromatografií na silikagelu (9/1 hexan/EtOAc) jsme získali 19 mg (76%) produktu jako žluté pevné látky bt. 175-177°C (methanol): ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ 0.90 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.07 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.14 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.20 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.37 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 2.61 (q, $J = 7.6$ Hz,), 2.71-2.77 (m), 3.10-3.60 (bm, 2H), 3.88 (s, 5H), 4.01 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.04-4.07 (m, 2H), 4.53 (bs, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6) δ 14.79, 16.55, 17.20, 17.25, 18.26, 22.89, 23.55, 25.20, 61.16, 68.57, 70.65, 71.50, 89.37, 132.65, 137.16, 137.61, 140.11, 140.63, 142.82, 172.33; IR (DRIFT, KBr) ν 3091, 2967, 2923, 2869, 1723, 1451, 1371, 1295, 1188, 1175, 1027, 1001, 820 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 446 (M^+ 100), 351 (9), 337 (31), 297 (8), 279 (9), 221 (5), 207 (8), 193 (12), 179 (16), 165 (19), 152 (10), 121 (47), 97 (7), 83 (9), 69 (20), 55 (34); HRMS spočteno pro $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{FeO}_2$ 446.19082, nalezeno 446.18962.

5.7 Příprava dimethyl-arylbispropynoátů

Obecný postup přípravy. K roztoku methyl-propynoátu (0.4 mL, 4.5 mmol) v suchém THF (4 mL) bylo přidáno LDA (2.2 mL, 1.8M roztok v heptan/THF/ethylbenzen, 4.5 mmol) při -78°C a směs byla míchána 10 min. Poté čerstvě přesublimovaný ZnBr_2 (1.014 g, 4.4 mmol) v suchém THF (10 mL) byl přidán a směs byla míchána dalších 10 minut při -78°C, následně byl přidán diiodaren (2 mmol) s komplexem $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (66 mg, 0.1 mmol). Směs byla zahřáta na laboratorní teplotu, míchána po 2 dny, poté byla ukončena přidáním vody a extrahována dichlormethanem (3×10 mL). Organické frakce byly promyty vodným nasyceným roztokem NaHCO_3 a NaCl , usušeny nad MgSO_4 . Kolonovou chromatografií na silikagelu v dichlormethan jsme získali odpovídající produkty.

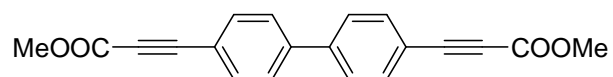
Dimethyl 3,3'-(1,4-fenylen)dipropyonát (43).



1,4- Dijodbenzen **39** (627 mg, 2 mmol) byl použit jako výchozí látka. Kolonová chromatografie na silikagelu v dichlormethanu poskytla 190 mg (53%) produktu ve formě žluté pevné látky bt 165-167 °C (dichlormethan): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 3.86 (s, 6H), 7.58 (s, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 52.95, 82.53, 84.77, 121.76, 132.90, 154.05; IR

(DRIFT KBr) v 2224, 1719, 1436, 1289, 1227, 1202, 1177, 984, 878, 832, 743 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 242 (M^+ 61), 211 (100), 184 (47), 153 (49), 126 (15); HRMS spočítáno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 242.0579, nalezeno 242.0582.

Dimethyl 3,3'-(bifenyl-4,4'-diyl)dipropyonát (44).

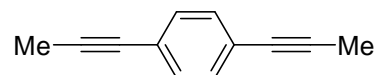


4,4'- Dijodbifenyl **40** (771 mg, 2 mmol) byl použit jako výchozí látka. Kolonovou chromatografií na silikagelu v dichlormethanu bylo získáno 290 mg (48%) produktu ve formě žluté pevné látky bt 202-204 °C (dichlormethan): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 3.86 (s, 6H), 7.60-7.62 (m, 4H), 7.67-7.69 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 52.85, 81.31, 86.00, 119.21, 127.23, 133.58, 141.92, 154.36; IR (CHCl_3) v 2221, 2176, 1711, 1604, 1496, 1431, 1398, 1301, 1206, 1169, 1002, 988, 884, 818, 745 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 318 (M^+ 19), 287 (12), 264 (15), 242 (62), 219 (49), 211 (100), 184 (47), 153 (50), 131 (22), 126 (17), 69 (18); HRMS spočítáno pro $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 318.0892, nalezeno 318.0889.

5.8 Příprava di(prop-1-ynyl)arenů.

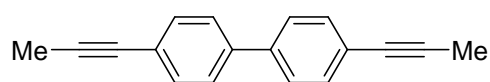
Katalyzátor $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (78 mg, 0.3 mmol) a CuI (42 mg, 0.15 mmol) byly rozpuštěny v THF (21 ml), poté byl přidán diiodaren (4.0 mmol) a do reakční směsi byl napouštěn propyn po dobu 3 minut. Za přidávání propynu byl přidán triethylamin (2.8 mL, 2 g, 20.1 mmol). Po dalších 5 minutách byl uzavřen přívod propynu a reakce byla míchána přes noc za laboratorní teploty. Reakce byla ukončena přidáním 3N HCl (15 ml), vodná fáze byla vytřepána dichlormethanem (3×15 mL) a spojené organické frakce byly sušeny MgSO_4 . Kolonovou chromatografií na silikagelu (hexan) byly získány produkty.

1,4-Di(prop-1-ynyl)benzen (45).



Použit byl 1,4-dijodbenzen **39** (1.32 g, 4 mmol). Kolonovou chromatografií na silikagelu v hexanu bylo získáno 523 mg (85%) produktu v podobě bílé pevné látky: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 2.04 (s, 6H), 7.29 (s, 4H). Spektrální data souhlasí s dřívější publikovanými výsledky.⁶¹

4,4'-di(prop-1-ynyl)bifenyl (46).



4,4'-Dijodbifenyl **40** (1.54 g, 4 mmol) byl použit jako výchozí látka. Kolonovou chromatografií na silikagelu v hexanu bylo získáno 727 mg (79%) produktu ve formě bílé pevné látky bt 170-172 °C (hexan): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 2.08 (s, 6H), 7.45 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 7.51 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H). Spektrální data souhlasí s dřívější publikovanými výsledky.⁶²

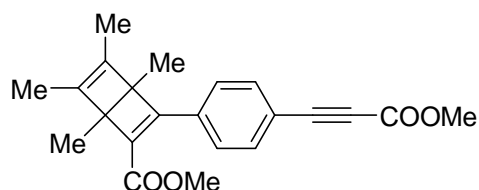
5.9 Syntéza bisDewarových benzenů

Obecný postup přípravy. 2-butyn (98 μL , 1.24 mmol) byl přidán k míchané suspenzi práškového AlCl_3 (89 mg, 0.66 mmol) v suchém dichlormethanu (3 mL) při -15 °C. Ke vznikajícímu permethylcyklobutadienovému komplexu AlCl_3 byl přidán aryl bispropynoát (0.33 mmol) při -15 °C. Po míchání reakční směsi 2 hodiny při -15 °C DMSO (270 μL) bylo přidáno. Směs byla vylita na drcený led a extrahována dichloromethanem (3×5 mL). Kombinované organické frakce byly sušeny nad MgSO_4 . Rozpouštědlo bylo odpařeno a chromatografií na tenké vrstvě (1/1 hexan/diethylether) s následnou extrakcí dichloromethanem (3×20 mL) byly získány produkty.

Methyl-3-[4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-yn-1-yl)fenyl]-1,4,5,6-tetramethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát (48) a dimethyl-3,3'-benzen-1,4-diylbis(1,4,5,6-tetramethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát) (47).

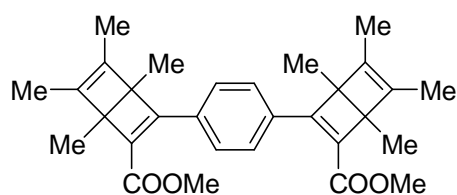
Dimethyl 3,3'-(1,4-fenylendipropiolát **43** (72 mg, 0.33 mmol) byl použit jako reaktant.

48. Preparativní chromatografií reakční směsi na tenké vrstvě (hexan/diethylether 1/1) a



následnou extrakcí dichloromethanem (3×20 mL) bylo získáno 20 mg (17%) produktu ve formě žlutého syru: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.32 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 7.60 – 7.61 (m, 2H), 7.95 – 7.97 (m, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 10.63, 11.03, 11.12, 51.24, 52.87, 54.58, 55.17, 81.39, 86.32, 119.98, 129.04, 132.93, 135.01, 139.78, 141.37, 145.58, 154.40, 163.45, 164.45; IR (CHCl_3) ν 2995, 2952, 2923, 2907, 2858, 2223, 1714, 1503, 1435, 1293, 1201, 1172, 1041, 849, 749 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 351 (M^+ 12), 350 (48), 320 (19), 319 (100), 318 (50), 317 (22), 304 (19), 303 (25), 291 (13), 276 (28), 275 (21), 261 (20), 215 (13), 202 (18), 149 (20); HRMS spočteno pro $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 350.1518, nalezeno 350.1505.

47. Preparativní chromatografií reakční směsi na tenké vrstvě (hexan/diethylether 1/1) a



následnou extrakcí dichloromethanem (3×20 mL) bylo získáno bylo získáno 15 mg (10%) produktu ve formě

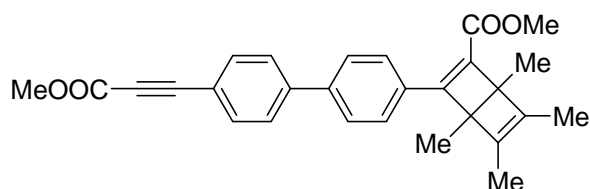
žlutého syru: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.32 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.73 (s, 3H),

3.79 (s, 3H), 7.98 (s, 4H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 11.41, 11.62, 11.65, 11.78, 11.87, 11.93, 51.75, 55.09, 55.90, 129.77, 134.53, 138.79, 142.16, 142.21, 146.29, 165.02, 165.38; IR (CHCl_3) ν 3067, 2988, 2951, 2925, 2858, 1727, 1607, 1434, 1290, 1264, 1196, 1171, 1096, 1017, 794 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 458 (M^+ 22), 426 (100), 411 (21), 395 (46), 394 (49), 379 (58), 366 (16), 352 (27), 351 (32), 337 (17), 149 (12); HRMS spočteno pro $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_4$ 458.2457, nalezeno 458.2446.

Methyl-3-(4'-(3-methoxy-3-oxoprop-1-ynyl)biphenyl-4-yl)-1,4,5,6-tetramethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát 50 a dimethyl-3,3'-biphenyl-4,4'-diylbis(1,4,5,6-tetramethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát) 49.

Dimethyl-3,3'-(biphenyl-4,4'-diyl)dipropiolát **44** (106 mg, 0.33 mmol) byl použit jako reaktant.

50. Preparativní chromatografií reakční směsi na tenké vrstvě (hexan/diethylether 1/1) a

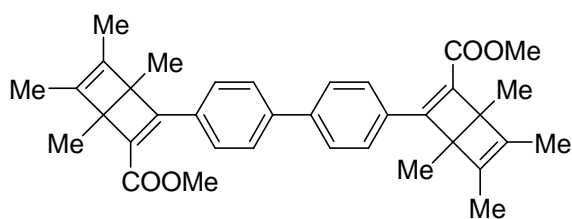


následnou extrakcí dichloromethanem (3×20 mL) bylo získáno bylo získáno 39 mg (28%)

produktu v podobě žlutého syru: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.35 (s, 3H), 1.39

(s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.77 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 7.64 – 7.67 (m, 6H), 8.06 – 8.07 (m, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 10.74, 11.00, 11.12, 11.23, 51.06, 52.83, 54.35, 55.14, 81.06, 86.39, 118.48, 126.96, 127.11, 129.74, 132.88, 133.52, 137.81, 140.42, 141.35, 142.72, 145.69, 154.45, 164.32, 164.71; IR (CHCl_3) ν 3067, 3034, 2951, 2923, 2941, 2223, 1712, 1604, 1493, 1433, 1295, 1201, 1170, 1004, 828, 795 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 427 (M^+ 29), 426 (100), 396 (22), 395 (81), 394 (30), 379 (23), 352 (23), 351 (21), 337 (20), 276 (11); HRMS spočteno pro $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_4$ 426.1831, nalezeno 426.1844.

49. Preparativní chromatografií reakční směsi na tenké vrstvě (hexan/diethylether 1/1) a



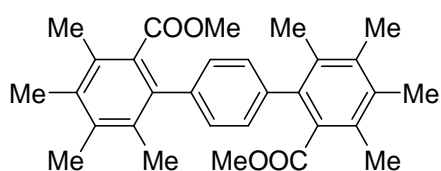
následnou extrakcí dichloromethanem (3×20 mL) bylo získáno 30 mg (17%) produktu v podobě žlutého syru: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.34 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.77 (s, 3H), 3.81 (s, 6H),

7.67 – 7.68 (m, 4H), 8.05 – 8.06 (m, 4H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 10.78, 11.01, 11.12, 51.06, 54.29, 55.14, 126.87, 129.67, 132.39, 137.31, 141.28, 141.38, 145.68, 164.56, 164.77; IR (CHCl_3) ν 3068, 2951, 2925, 2907, 2858, 1703, 1607, 1495, 1433, 1370, 1295, 1263, 1196, 1170, 1096, 1018, 793 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 535 (M^+ 20), 534 (42), 426 (13), 149 (100), 123 (14); HRMS spočteno pro $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_4$ 534.2770, nalezeno 534.2749.

5.10 Syntéza lineárních polysubstituovaných polyfenylenů

A) Přesmyk Dewarových benzenů na odpovídající aryly. Aryly byly získány termickým přesmykem odpovídajících Dewarových benzenů při 150 °C po dobu 6 hodin. "

Dimethyl 3,3'', 4,4'', 5,5'',6,6''-oktamethyl-1,1':4',1''-terfenyl-2,2''-dikarboxylát (51).

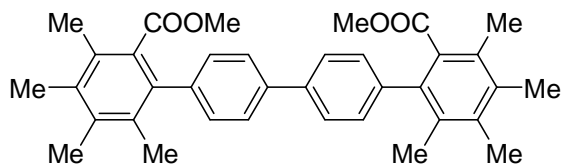


Reaktant **47** (10 mg, 0.02 mmol) byl použit v reakci.

Bylo získáno 10 mg (97%) produktu ve formě bílé pevné látky: bt 216-218 °C (dichlormethan); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 2.02 (s, 6H), 2.25 – 2.29 (m,

18H), 3.43 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 7.17 – 7.18 (m, 4H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 16.22, 16.25, 16.75, 17.50, 17.53, 17.55, 17.78, 51.38, 51.59, 129.07, 129.13, 129.42, 132.04, 132.10, 132.76, 133.00, 134.59, 134.69, 136.12, 136.32, 136.55, 136.69, 138.79, 138.96, 170.82, 170.91; IR (CHCl_3) ν 2962, 2923, 2852, 1725, 1263, 1099, 1018, 801 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 459 (M^+ 12), 458 (41), 427 (30), 426 (100), 395 (23), 379 (22), 351 (12), 295 (22); HRMS spočteno pro $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_4$ 458.2457, nalezeno 458.2439.

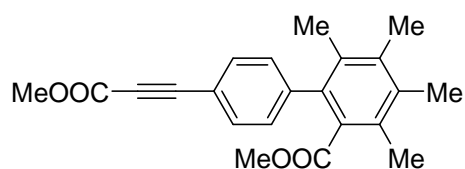
Dimethyl 3,3'', 4,4'', 5,5'',6,6''-oktamethyl-1,1':4',1''-kvarfenyl-2,2''-dikarboxylát (52).



Reaktant **49** (20 mg, 0.04 mmol) byl použit v reakci. Bylo získáno 20 mg produktu (98%)

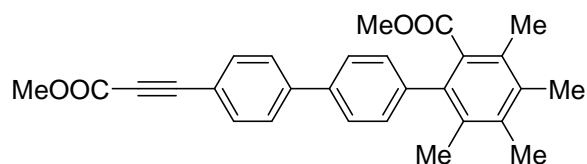
ve formě bílé pevné látky: bt 228-230 °C (dichlormethan); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 2.07 (s, 3H), 2.26 – 2.29 (m, 18 H), 3.47 (s, 6H), 7.26 – 7.27 (m, 4H), 7.64 – 7.66 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 16.28, 16.79, 17.59, 17.82, 51.57, 126.28, 129.37, 129.71, 130.07, 132.18, 132.83, 134.71, 136.05, 136.72, 139.08, 139.34; IR (CHCl_3) v 3077, 3029, 2984, 2950, 2222, 1727, 1605, 1434, 1378, 1292, 1201, 1174, 1004, 819, 732 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 535 (M^+ 14), 534 (43), 319 (17), 318 (100), 288 (12), 287 (71), 260 (33), 229 (24), 202 (22), 200 (11), 149 (13); HRMS spočteno pro $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_4$ 534.2770, nalezeno 534.2764.

Methyl 4'-(3-methoxy-3-oxoprop-1-yn-1-yl)-3,4,5,6-tetramethylbifenyl-2-karboxylát (53).



Reaktant **48** (14 mg, 0.04 mmol) byl použit v reakci. Bylo získáno 13 mg produktu (95%) ve formě bílé pevné látky: bt 160-162 °C (dichlormethan); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.98 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.27 (s, 6H), 3.42 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 7.20 – 7.21 (m, 2H), 7.57 – 7.59 (m, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 16.30, 16.74, 17.56, 17.75, 51.59, 52.81, 80.53, 86.57, 118.06, 129.74, 130.00, 131.67, 132.39, 132.51, 135.24, 135.32, 136.94, 143.29, 154.50, 170.56; IR (CHCl_3) v 2950, 2924, 2223, 1725, 1715, 1434, 1293, 1202, 1172, 1010, cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 351 (M^+ 21), 350 (100), 320 (14), 319 (80), 318 (29), 303 (13); HRMS spočteno pro $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 350.1518, nalezeno 350.1519.

Methyl 4''-(3-methoxy-3-oxoprop-1-yn-1-yl)-3,4,5,6-tetramethyl-1,1':4',1''-terfenyl-2-karboxylát (54).



Reaktant **50** (10 mg, 0.02 mmol) byl použit v reakci. Bylo získáno 10 mg produktu (97%) ve formě bílé pevné látky: bt 184-186 °C (dichlormethan); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 2.05 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.29 (s, 6H), 3.45 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 7.26 – 7.30 (m, 2H), 7.59 – 7.67 (m, 6H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 16.28, 16.78, 17.58, 17.81, 51.54, 52.80, 80.97, 86.58, 118.18, 126.44, 127.06, 129.46, 130.29, 132.06, 132.72, 133.50, 134.90, 135.71, 136.79, 138.06, 140.39, 143.07, 154.50, 170.85; IR (CHCl_3) v 3067, 3034, 2951, 2923, 2941, 2223, 1712, 1604, 1493, 1433, 1295, 1201, 1170, 1004, 828, 795 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 427 (M^+ 30), 426 (100), 396 (15), 395 (53), 394 (23), 379 (20), 351

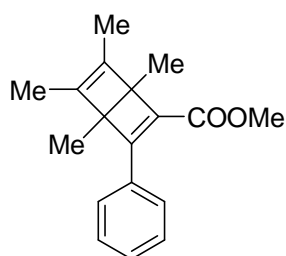
(15), 263 (13), 149 (12), 85 (21), 83 (32); HRMS spočteno pro $C_{28}H_{26}O_4$ 426.1831, nalezeno 426.1850.

B) Alternativní syntéza arylů stechiometrickou reakcí zirkonacyklopentadienů s arylbispropynoáty. K roztoku dichlorzirkonocenu (117 mg, 0.4 mmol) v THF (5 mL) byl přidán 1.6 M roztok *n*-BuLi v hexanu (0.5 mL, 0.8 mmol) při -78°C a reakční směs byla míchána po dobu 1 hodiny. Poté byl přidán but-2-yn (0.090 mL, 0.8 mmol) a reakční směs byla v průběhu jedné hodiny ohřáta na teplotu 20°C . Arylbispropynoát (0.3 mmol) a CuCl (80 mg, 0.8 mmol) byly přidány a reakční směs byla míchána po dobu 148 h (1 týden) při 20°C . Reakce byla ukončena přidáním 3M HCl, extrahována dichlormethanem (3×10 mL) a kombinované organické frakce byly usušeny nad MgSO_4 .

5.11 Syntéza fluorenů a fluorenů.

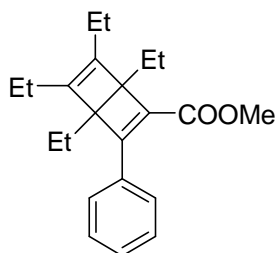
Obecný postup přípravy Dewarových benzenů. Alkyn (42 mmol) byl přidán k míchané suspenzi práškového bezvodého AlCl_3 (2.83 g, 21 mmol) v suchém dichlormethanu (40 mL) při -15°C . Ke vznikajícímu komplexu byl přidán methyl-fenylpropynoát (3.064 g, 21 mmol) při -15°C . Po 2 hodinách míchání při -15°C DMSO (9.45 mL) bylo přidáno. Reakční směs byla nalita na drcený led a extrahována diethyletherem (3×15 mL). Organické frakce byly sušeny nad MgSO_4 . Rozpouštědla byla odpařena za sníženého tlaku a kolonovou chromatografií na silikagelu (hexan/diethylether 7/1) byly získány produkty.

Methyl-1,4,5,6-tetramethyl-3-fenylbicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát (14).



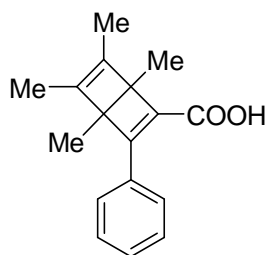
But-2-yn (3.26 mL, 42 mmol) byl použit v reakci. Produktu bylo získáno 3.04 g (54%) ve formě žlutého oleje: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.32 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.67 (zdánlivý d, $J = 1.2$ Hz, 3H), 1.74 (zdánlivý d, $J = 1.2$ Hz, 3H), 3.78 (s, 3H), 7.32-7.42 (m, 3H), 7.94-7.96 (m, 2H). Naměřená data odpovídají již dříve publikovaným výsledkům.¹⁸

Methyl-1,4,5,6-tetraethyl-3-fenylbicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylát (57).



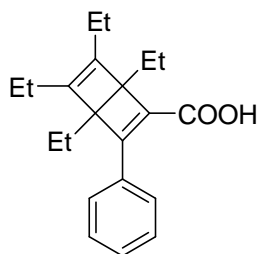
Hex-3-yn (3.4 mL, 42 mmol) byl použit v reakci. Produktu bylo získáno 2.29 g (38%) ve formě žlutého oleje: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.86-1.20 (m, 12H), 1.90 – 2.30 (m, 8 H), 3.77 (s, 3H), 7.26 – 7.28 (m, 3H), 7.88 – 7.90 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 10.64, 10.94, 12.05, 13.21, 20.62, 20.77, 20.93, 21.26, 50.82, 59.99, 61.52, 128.45, 128.45, 128.86, 129.22, 130.14, 133.64, 136.82, 146.19, 149.50, 164.73; IR (nujol) ν 2973, 2878, 1735, 1620, 1492, 1450, 1378, 1277, 1203, 1070, 765 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 324 (M^+ 80), 309 (40), 292 (61), 277 (100), 263 (68), 235 (25), 221 (20), 207 (21), 191 (25), 178 (28), 165 (21), 115 (12); HRMS spočteno pro $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2$ 324.2092, nalezeno 324.2089.

1,4,5,6-Tetramethyl-3-fenylbicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylová kyselina (58).



Dewarův benzen **14** (1.2 g, 4.48 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (15 mL) a do tohoto roztoku byl přidán NaOH (0.2 g, 5 mmol). Reakční směs byla po dobu jednoho týdne zahřívána na 75 °C, poté byl methanol odpařen za sníženého tlaku. Kolonovou chromatografií na silikagelu (hexan/diethylether 1/1) bylo získáno 0.51 g (45%) produktu ve formě bílé pevné látky: t_b 166.4 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.36 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.69 (bs, 3H), 1.75 (bs, 3H), 7.26-7.45 (m, 3H), 7.94-7.96 (m, 2H). Naměřená data odpovídají již dříve publikovaným výsledkům.¹⁸

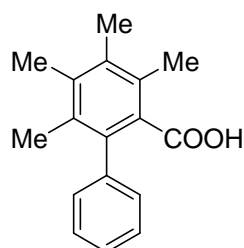
1,4,5,6-Tetraethyl-3-fenylbicyklo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2-karboxylová kyselina (59).



Dewarův benzen **57** (0.8 g, 2.47 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (15 mL) a do tohoto roztoku byl přidán NaOH (0.1 g, 2.5 mmol). Reakční směs byla po dobu jednoho týdne zahřívána na 75 °C, poté byl methanol odpařen za sníženého tlaku. Kolonovou chromatografií na silikagelu (hexan/diethylether 1/1) bylo získáno 0.26 g (34%) produktu ve formě bílé pevné látky: t_b 176.5 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.87-1.06 (m, 12H), 2.05-2.27 (m, 8H), 7.35-7.42 (m, 3H), 7.82-7.96 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 10.66, 10.94, 12.22, 13.24, 20.68, 20.79, 21.30, 60.08, 61.77, 128.21, 129.18, 129.53, 133.44, 136.18, 145.84, 149.94, 167.47, 169.08; IR (DRIFT KBr) ν 2965, 2933,

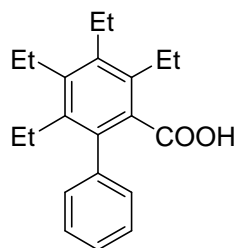
2873, 1667, 1591, 1456, 1378, 1267, 1221, 1070, 766, 693 cm^{-1} ; neg-ESI-MS m/z (%) 309 (M^+ 100).

2-Fenyl-3,4,5,6-tetramethylbenzenkarboxylová kyselina (60).



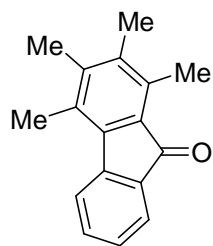
Karboxylová kyselina **58** (0.18 g, 0.71 mmol) byla rozpuštěna v CDCl_3 (3 mL) a ozařována 24 hodin ultrafialovým světlem při 254 nm. Kolonovou chromatografií na silikagelu (hexan/diethylether 1/1) bylo získáno 100 mg (56%) produktu ve formě bílé pevné látky: bt 144.9 °C (hexan); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.23 (s, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.67 (s, 3H), 7.14-7.26 (m, 3H), 7.81-7.82 (m, 2H). Naměřená data odpovídají již dříve publikovaným výsledkům.¹⁸

2-Fenyl-3,4,5,6-tetraethylbenzenkarboxylová kyselina (61).



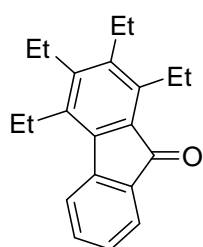
Karboxylová kyselina **59** (720 mg, 2.32 mmol) byla rozpuštěna v CDCl_3 (3 mL) a ozařována 24 hodin ultrafialovým světlem při 254 nm. Kolonovou chromatografií na silikagelu (hexan/diethylether 1/1) bylo získáno 650 mg (90%) produktu ve formě bílé pevné látky bt 106.2 °C (hexan): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.88-0.92 (m, 3H), 1.00-1.22 (m, 9H), 2.42 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.65 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.70-2.76 (m, 4H), 7.23-7.25 (m, 2H), 7.29-7.33 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 15.57, 15.73, 15.76, 16.05, 21.84, 22.22, 22.93, 24.00, 126.98, 127.49, 128.19, 129.96, 135.10, 136.71, 138.28, 139.50, 139.67, 141.77, 175.54; IR (DRIFT KBr) ν 3056, 2967, 2932, 2874, 2854, 1670, 1604, 1289, 1209, 1180, 1058 cm^{-1} ; neg-ESI-MS m/z (%) (M^+ nenalezen), 285 (9), 269 (19), 253 (100), 207 (23), 197 (13); HRMS ani elementární analýza neposkytly odpovídající výsledky.

1,2,3,4-Tetramethyl-9H-fluoren-9-on (62).



Benzenkarboxylová kyselina **60** (46 mg, 0.18 mmol) byla zahřívána v SOCl_2 (3 mL) na 75°C po dobu 3 hodin, poté bylo SOCl_2 odpařeno na olejové vývěvě. Získáno bylo 40 mg (93%) produktu ve formě žluté pevné látky: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 2.12 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 7.16-7.19 (m, 1H), 7.35-7.40 (m, 1H), 7.55-7.58 (m, 2H). Naměřená data odpovídají již dříve publikovaným výsledkům.⁶³

1,2,3,4-Tetraethyl-9H-fluoren-9-on (63).

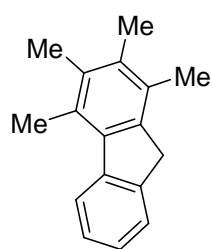


Benzenkarboxylová kyselina **61** (700 mg, 2.26 mmol) byla zahřívána v SOCl_2 (10 mL) na 75°C po dobu 3 hodin, poté bylo SOCl_2 odpařeno na olejové vývěvě. Získáno bylo 626 mg (92%) produktu ve formě žluté pevné látky: t_b 90°C (hexan); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ ; ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 14.38, 15.19, 15.55, 15.63, 20.60, 21.31, 22.19, 122.94, 123.56, 127.41, 127.67, 129.17, 134.09, 135.37, 136.73, 140.70, 142.01, 142.70, 144.14, 147.56, 195.13; IR (DRIFT) ν 2964, 1698, 1606, 1567, 1465, 1377, 1290, 1261, 1096, 1023, 801, 765, 713 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 292 (M^+ 100), 277 (96), 263 (53), 247 (13), 233 (14), 219 (10), 202 (14), 189 (12), 178 (11), 165 (10); HRMS spočteno pro $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}$ 292.1828, nalezeno 292.1833.

Tab. 10. Krystalografické parametry pro fluorenon **63**.

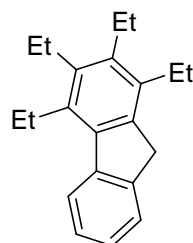
| | |
|---|--|
| Krystalová data | |
| Molekulový vzorec: | C ₂₁ H ₂₄ O |
| Molární hmotnost | 292.40 |
| Experimentální teplota | 150.0(2) K |
| Vlnová délka záření | 0.71073 Å |
| Krystalová soustava | orthorhombická |
| Prostorová grupa | P2 |
| Rozměry elementární buňky | $a = 8.7254(3) \text{ Å}$ $b = 9.6299(3) \text{ Å}$ $c = 19.6445(6) \text{ Å}$ |
| Objem elementární buňky | $V = 1650.62 (9) \text{ Å}^3$ |
| Počet vzorcových jednotek | 4 |
| Vypočtená hustota | 1.177 Mg m ⁻³ |
| Absorbční koeficient | 0.070 mm ⁻¹ |
| Rozměr krystalu | 0.61 × 0.57 × 0.2 mm |
| Rozsah θ měřených dat | 5.9–54.8° |
| Rozsah hkl naměřených dat | $-11 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 10, -25 \leq l \leq 23$ |
| Počet naměřených reflexí | 14120 reflexí |
| Počet symetrických nezávislých reflexí | 3791 reflexí |
| R _{int} | 0.020 |
| Faktor shody $I > 2\sigma(I)$ | $R_1 = 0.033, wR_2 = 0.085$ |
| Maximální velikost maxim na mapě diferenční elektronové hustoty | 0.18 e Å ⁻³ / -0.18 e Å ⁻³ |

1,2,3,4-Tetramethyl-9H-fluoren (64).



Fluorenon **62** (346 mg, 1.47 mmol) byl přidán k Pd/C (82 mg) a míchán v kyselině octové (9 mL) ve vodíkové atmosféře po dobu 24 h. Po přidání roztoku NaOH byla provedena extrakce diethyletherem (3 × 15 mL). Kolonovou chromatografií na silikagelu v hexanu bylo získáno 215 mg (66%) produktu ve formě bílé pevné látky: bt 122 °C (hexan); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 2.33 (s, 3H), 2.36 (s, 6H) 2.71 (s, 3H), 3.81 (s, 2H), 7.27-7.30 (m, 1H), 7.37-7.39 (m, 1H), 7.56-7.58 (m, 1H), 8.00-8.02 (m, 1H). Naměřená data odpovídají již dříve publikovaným výsledkům.⁶⁴

1,2,3,4-Tetraethyl-9H-fluoren (65).



Fluorenon **63** (554 mg, 1.9 mmol) byl rozpuštěn v CH₂Cl₂ (32 ml) a směs byla ochlazena na 0 °C, poté byl přidán roztok TiCl₄ (1.9 mL, 1.9 mmol, 1M roztok) a po 5 minutách byl přidán Me₂NH.BH₃ (220 mg, 3.8 mmol). Po 1 hodině míchání při stejné teplotě byla reakce ukončena přidáním 1N HCl. Následovala extrakce diethyletherem (3 × 15 mL) a kolonovou chromatografií na silikagelu (hexan/diethylether 10/1) bylo získáno 200 mg (38%) produktu ve formě bezbarvého oleje: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 1.19-1.24 (m, 9H), 1.35 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 2.70-2.80 (m, 6H), 3.12 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.83 (s, 2H), 7.23-7.27 (m, 2H), 7.52-7.54 (m, 1H), 7.88-7.90 (m, 1H). Naměřená data odpovídají již dříve publikovaným výsledkům.⁵³

6. Závěr

1 Byla připravena řada různě substituovaných fenyl Dewarových benzenů a byl studován jejich termický přesmyk na odpovídající bifenyly. V průběhu této studie bylo zjištěno, že elektronický efekt substituentu v *para*- poloze benzenu má vliv na rychlost přesmyku. Elektrondonorní substituenty rychlost tohoto přesmyku snižují, zatímco elektronakceptorní substituenty rychlost reakce zvyšují. Tento efekt velmi dobře koreluje s Hammettovými konstantami pro jednotlivé substituenty.

2 V rámci studia syntézy Dewarových benzenů byly připraveny jejich nové konjugáty s ferroceny. U těchto látek byl zjištěn vysoký stupeň konjugace, který pravděpodobně způsobuje vysokou termální stabilitu těchto konjugátů. Tato stabilita byla prokázána podmínkami nutnými k přípravě odpovídajících fenylferrocenů, ve kterých je vysoká konjugace již porušena. Toto bylo potvrzeno pomocí rentgenostrukturních analýz a infračervených spekter.

3 Byla prokázána možnost přípravy lineárních polysubstituovaných terfenylů a kvarterfenylů termickým přesmykem odpovídajících Dewarových benzenů. Jedním z hlavních problémů této metody je nízká rozpustnost intermediátů v podobě Dewarových benzenů i konečných produktů.

4 Byla prokázána možnost syntézy nesymetricky substituovaných fluorenů a fluorenů pomocí Dewarových benzenů. Prozatím jsem nebyla schopna připravit jejich komplex s přechodnými kovy.

7. Seznam literatury

1. Kobayashi, Y.; Kumadaki, I. *Advances in Heterocyclic Chemistry* **1982**, 169.
2. Sementsov, A. *J. Chem. Ed.* **1966**, 43, 151.
3. Schulman, J.M.; Disch, R.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5059.
4. Schäfer, W.; Hellmann, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 518.
5. van Tamelen, E. E.; Pappas, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3297.
6. van Tamelen, E. E.; Pappas, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3789.
7. Criegee, R.; Zanker, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 695.
8. Watts, L.; Fitzpatrick, J. D.; Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3253.
9. H. Ubayama, W.-H. Sun, Z. Xi, T. Takahashi, *Chem. Commun.* **1998**, 1931.
10. Dufková, L.; Katora, M.; Císařová, I. *Eur. J. Chem.* **2005**, 2491.
11. Koster, J. B.; Timmermans, G. J.; van Bekkum, H. *Synthesis*, **1971**, 139.
12. Hogeveen, H.; Kingma, R. F.; Kok, D. M. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 989.
13. Krüger, C.; Roberts, P. J.; Tsay, Y. -H.; Koster, J. B. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 69.
14. Driessen, P. B. J.; Grace, D. S. B.; Hogeveen, H.; Jorritsma, H. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2263.
15. Mehta, G.; Pattnaik, N. *Indian J. Chem.* **1973**, 11, 1313.
16. Krow, G. R.; Reilly, J. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3133.
17. Krow, G. R.; Reilly, J. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3129.
18. van Rantwijk, F.; Timmermans, G. J.; van Bekkum, H. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1976**, 95, 39.
19. Hart, H.; Nitta, M. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2109.
20. Paquette, L. A.; Lang, Jr. S. A.; Short, M. R.; Parkinson, B.; Clardy, J. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3141.

21. Paquette, L. A.; Lang, Jr. S. A.; Porter, S. K.; Clardy, J. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3137.
22. Asouti, A.; Hadjirapoglou, L. P. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 539.
23. Hanamoto, T.; Koga, Y.; Kawanami, T.; Furuno, H.; Inanaga, J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 493.
24. Ferrar, L.; Mis, M.; Robello, D. R. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 4130.
25. Scott, L. T.; Jones, Jr. M. *Chem. Rev.* **1972**, 72, 181.
26. Volger, H. C.; Hogeveen, H. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, 86, 831.
27. Volger, H. C.; Gaasbeek, M. M. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, 87, 1290.
28. Yeh., W.-Y.; Liu, Y.-C.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *Organometallics* **2003**, 22, 2361.
29. Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie GmbH, Academic Press, New York, **1971**.
30. Havenith, R. W. A.; Jenneskens, L. W.; van Lenthe, J. H. *J. Mol. Struct.* **1999**, 217.
31. Johnson, R. P.; Daoust, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7381.
32. Dračinský, M.; Castaño, O.; Katora, M.; Bouř, P. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 576.
33. van Tamelen, E. E.; Pappas, S. P.; Kirk, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6092.
34. Dietal, H.; Maitlis, P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 759.
35. Román, F.; Hernandez, S.; Barrera, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1067.
36. Ohkita, M.; Ando, K.; Suzuki, T.; Tsuji, T. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4385.
37. Marsella, M. J.; Meyer, M.; Tham, F. S. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3847.
38. Marsella, M. J.; Estassi, S.; Wang, L.-S.; Yoon, K. *Synlett* **2004**, 192.
39. Niwayama, S.; Kallel, E. A.; Spellmeyer, D. C.; Sheu, C.; Houk, K. N. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2813.
40. Doisneau, G.; Balavoine, G.; Fillebeen-Khan, T. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 113.

41. Anastasia, L.; Negishi, E. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3111.
42. Lightowler, S.; Hird, M.. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3963.
43. Leroy, J. *Org. Synth., Coll. Vol. 9*, **1998**, 129.
44. Moon, J.; Jeong, M.; Nam, H.; Ju, J.; Moon, J. H.; Jung, H. M.; Lee, S. *Org. Lett.* **2008**, 10, 945.
45. de Kort, M.; Luijendijk, J.; van der Marel, G.; van Boom, J. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3085.
46. Ducray, P.; Lamotte, H.; Rousseau, B. *Synthesis* **1996**, 404.
47. Pudelski, J.; Callstrom, M. R. *Organometallics* **1992**, 11, 2757.
48. Thorand, S.; Krause, N. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8551.
49. Friebolin, H. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2005**.
50. Siemeling, U.; Scheppelmann, I. *Organometallics* **2004**, 23, 626.
51. Scott, L. T.; Cheng, P.-C.; Hashemi, M. M.; Bratcher, M. S.; Meyer, D. T.; Warren, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10963.
52. Rueping, M.; Nachtsheim, B. J.; Ieawsuwan, W. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1033.
53. Ren, S.; Igarashi, E.; Nakajima, K.; Kanno, K.; Takahashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7492.
54. Caglioti, L. *Org. Syntheses, Coll. Vol. 6*, **1988**, 62.
55. Ofosu-Asante, K.; Stock, L. M. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2938.
56. Dehmlov, E. V.; Niemann, T.; Kraft, A. *Synt. Commun.* **1996**, 26, 1467.
57. Casey, C. P.; Singer, S. W.; Powell, D. R.; Hayashi, R. K.; Kavana, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1090.
58. Fagan, P. J.; Ward, M. D.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1698.
59. Costa, M.; Dias, F. S.; Chiusoli, G. P.; Gazzola, G. L. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 47.

60. Morris, J.; Wishka, D. G. *Synthesis* **1994**, 43.
61. Liu, J.; Zhang, S.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Organometallics* **2009**, 28, 413.
62. Nishimura, N.; Yoza, K.; Kobayashi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 777.
63. Mokrousov, B. I.; Detsina, A. N.; Koptug, V. A. *Zhurnal Organicheskoi Khim.* **1968**, 4, 1639.
64. Dong, C.-G.; Hu, Q.-S. *Tetrahedron* **2008**, 2537.

8. Seznam použitých zkratek

| | |
|----------|--|
| Ar | aromatické jádro |
| Cp | cyklopentadienylový aniont |
| dd | dublet dubletu |
| dt | dublet tripletu |
| EI-MS | „electron impact“ hmotnostní spektrometrie |
| Et | ethyl |
| h | hodina |
| HMDB | hexamethyl Dewarův benzen |
| HR-MS | „high resolution“ hmotnostní spektrometrie |
| Hz | Hertz |
| <i>J</i> | interakční konstanta |
| k | kvartet |
| LA | Lewisova kyselina |
| m | multiplet |
| Me | methyl |
| on | přes noc |
| nr | nereaguje |
| rt | laboratorní teplota |
| s | singlet |
| δ | chemický posun |
| t | triplet |
| td | triplet dubletu |

9. Přehled autorských publikací

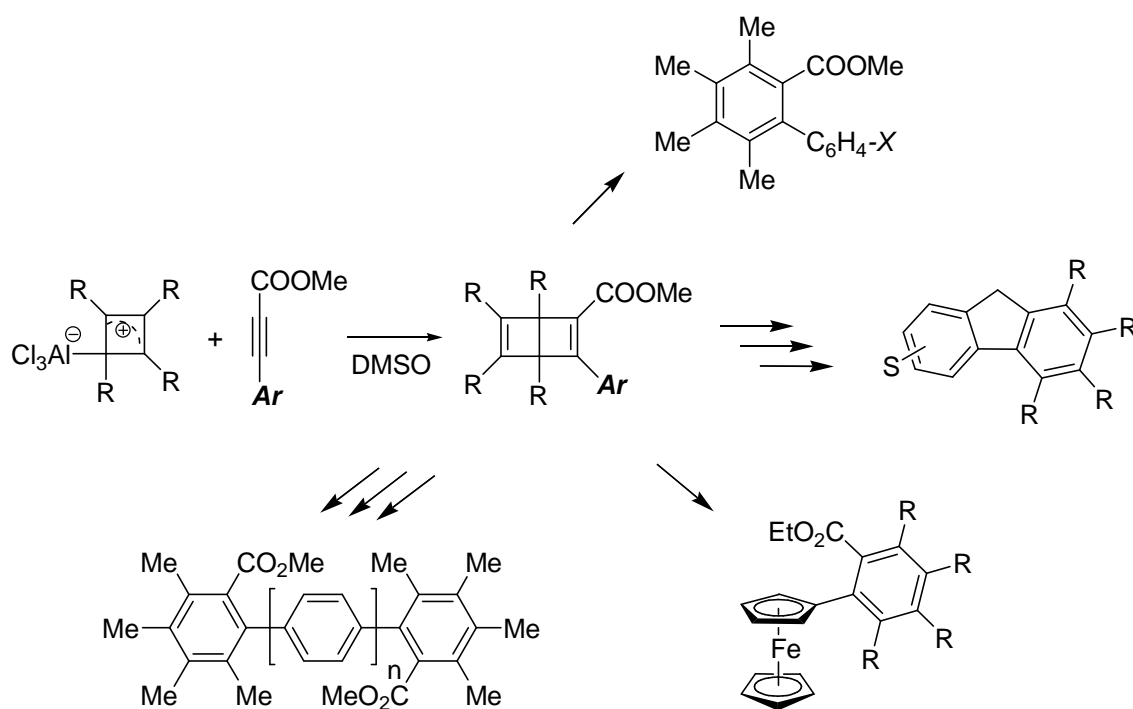
1. Janková Š.; Dračínský, M.; Císařová, I.; Katora, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 47.
Synthesis and Rearrangement of Dewar Benzenes Into Biaryls: Experimental Evidence for Conrotatory Ring Opening
2. Janková, Š.; Císařová, I.; Uhlík, F.; Štěpnička, P.; Katora, M. *Dalton Trans.* **2009**, 3137.
Synthesis and Characterisation of Dewar benzene-ferrocene conjugates
3. Janková, Š.; Hybelbauerová, S.; Katora, M. *Synlett.* **2011**, 396.
Synthesis of Substituted Linear Ter- and Quaterphenyls via Dewar Benzenes

10. Abstrakt

Dewarovy benzeny jsou valenčními izomery benzenů a mohou být připraveny jejich intramolekulárním přesmykem.^{1,2,3} Jejich stericky náročná bicyklická struktura jim pak dává zajímavé fyzikální a chemické vlastnosti.

V této práci jsem se zabývala přípravou *para*-substituovaných fenyl Dewarových benzenů a následným studiem kinetiky jejich termického přesmyku za účelem získání nových informací o mechanismu této dosud nevyjasněné reakce. Dále jsem pak ukázala přípravy nových substituovaných aromatických a polyaromatických sloučenin, ve kterých jedním z důležitých intermediátů byly právě různé Dewarovy benzeny (Schéma 1). Diskutovány také budou jejich chemické a fyzikální vlastnosti.

Schéma 1



1. van Tamelen, E. E.; Pappas, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3789.
2. Koster, J. B.; Timmermans, G. J.; van Bekkum, H. *Synthesis*, **1971**, 139.
3. Schäfer, W.; Hellmann, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 518.

